ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. CLUSIUS • C. WAGNER

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



50. BAND HEFT 3/4 SEPTEMBER 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Entstehen höhere Kosten, so müssen sie von den Herren Autoren getragen werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München 2 N.W., Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Zur Kenntnis der Molwärme organischer Dämpfe. I.

Das Meßverfahren und vorläufige Ergebnisse.

Von

A. Eucken und **B. Sarstedt.**

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Die von Blackett, Henry und Rideal angegebene Strömungsmethode wird nach Anbringung einiger Ergänzungen und Verbesserungen zur Messung der Molwärme einiger Dämpfe benutzt.

Die bisher bei 200° C erreichte Genauigkeit ist auf etwa 1% und bei 300° auf etwa 2% einzuschätzen; doch wird sie sich nach Beseitigung einiger noch vorhandener Mängel der Apparatur mindestens verdoppeln lassen.

Die Messungen führten zu folgenden Ergebnissen: Bei Benzol wird der Temperaturverlauf der C_p-Werte bestätigt, wie er sich aus den von Kohlrausch angegebenen (ergänzten) Normalschwingungen ergibt. Bei Tetrachlorkohlenstoff ergibt sich infolge der Anharmonizität der Schwingungen eine Erhöhung der C_p-Werte gegenüber den mittels der Planckschen Formel zu berechnenden um etwa 1 cal/Mol. Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen C_5H_{12} bis C_7H_{16} liegen die Molwärmen bereits bei 180° C wesentlich (um 3·5 bis etwa 7 cal) höher als die wenigen bisherigen experimentell ermittelten Literaturwerte, dagegen um etwa 1 (bei normalen Kohlenwasserstoffen) bis 2 cal (bei Isoverbindungen) tiefer als die nach Pitzer theoretisch zu erwartenden Werte.

Einleitung.

Im Verlauf der vergangenen Jahre ist es zwar gelungen, unsere Kenntnisse über die Molwärme der einfacheren Gase sehr weitgehend zu vervollständigen und abzurunden, doch besteht hinsichtlich der Molwärme dampfförmiger, aus größeren (organischen) Molekeln aufgebauter Stoffe gegenwärtig noch eine beträchtliche Unsicherheit. Die Ursache hierzu beruht darauf, daß wir hier nur über eine recht kleine Anzahl von Präzisionsmessungen verfügen, daß aber auch die theoretische Berechnung, vor allem wegen der Kompliziertheit des gesamten Spektrums der Normalschwingungen derartiger Stoffe auf Schwierigkeiten stößt.

Kürzlich ist nun von Pitzer[1]) ein sehr bemerkenswerter Versuch unternommen worden, die theoretische Berechnung der Molwärme (sowie der sonstigen calorischen Größen) wenigstens für eine Anzahl

[1]) K. S. Pitzer, J. chem. Physics 8 (1940) 711.

von Kohlenwasserstoffen systematisch und bis in alle Einzelheiten hinein durchzuführen, wobei sich freilich Abschätzungen einiger in den Formeln auftretender Parameter nicht ganz vermeiden ließen. Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung, welches PITZER freilich selbst nicht hervorhebt, besteht nun darin, daß die nach seinen Angaben zu berechnenden Molwärmen durchweg nicht unwesentlich höher sind als fast sämtliche bisher vorliegende Messungsergebnisse[1]). Es erschien daher dringend wünschenswert, die Molwärmen einiger Kohlenwasserstoffe erneut mittels einer exakt arbeitenden Methode zu bestimmen.

I. Allgemeines über das Meßverfahren.

Wir wählten die zuerst von BLACKETT, HENRY und RIDEAL[2]) angegebene und von HENRY[3]) sowie OKAMURA[4]) an einigen einfachen Gasen bereits praktisch erprobte Strömungsmethode[5]). Allerdings konnte diese nicht ohne weiteres in der von den genannten Autoren angegebenen Gestalt übernommen werden, sondern bedurfte noch einiger Abänderungen und Ergänzungen, um sie speziell für die Untersuchung von Dämpfen verwenden zu können. Es sei bereits an dieser Stelle bemerkt, daß die bisher mit unserer Apparatur erreichte Genauigkeit bei 450° K auf etwa 0·8 bis 1·0%, bei 590° K auf etwa 2% einzuschätzen ist; doch besteht kein Zweifel, daß durch An-

[1]) PITZER vergleicht nur einige berechnete und beobachtete Entropiewerte bei 298° K miteinander. Auch hier sind die berechneten Zahlen höher als die experimentell bestimmten; der Unterschied ist zwar kleiner als bei den Molwärmen; doch rührt dies einfach daher, daß die Berechnung der Molwärmen (um diese mit den Beobachtungsergebnissen vergleichen zu können) für eine wesentlich höhere Temperatur durchgeführt werden muß, wo die von den inneren Freiheitsgraden herrührenden Beiträge sehr viel stärker ins Gewicht fallen. Überdies ist die Molwärme gegenüber Fehlern der für die Berechnung nötigen Parameter ohnehin empfindlicher als die Entropie. [2]) P. M. S. BLACKETT, P. S. H. HENRY und E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) **126** (1930) 319. [3]) P. S. H. HENRY, Proc. Roy. Soc. London (A) **133** (1931) 492. [4]) T. OKAMURA, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **22** (1933) 519. [5]) Die im Gebiete tieferer Temperaturen ausgezeichnet bewährte LUMMER-PRINGSHEIMsche Präzisionsmethode ist für das Gebiet höherer Temperaturen weniger geeignet, da hier in der Gegend von Atmosphärendruck die Geschwindigkeit der Wiedererwärmung unmittelbar nach der adiabatischen Expansion zu groß wird. Man kann diesen Mangel zwar beheben, indem man bei erhöhtem Druck arbeitet (A. EUCKEN und O. MÜCKE, Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 167), doch bedarf es hierzu eines verhältnismäßig großen experimentellen Aufwandes, wodurch selbstverständlich die Ausbeute an Messungsergebnissen stark beeinträchtigt wird.

bringung einiger weiterer Ergänzungen und Verbesserungen eine nicht unwesentliche Steigerung der Genauigkeit möglich sein wird, wodurch man in den Besitz eines für höhere Temperaturen geeigneten Verfahrens gelangen würde, das in bezug auf seine Leistungsfähigkeit dem LUMMER-PRINGSHEIMschen (im Gebiete tieferer Temperaturen) etwa ebenbürtig ist.

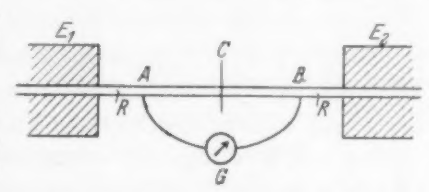


Abb. 1. Schematische Darstellung des Calorimeters.

Die Methode beruht auf folgendem Meßprinzip: Ein dünnes Metallröhrchen R (Abb. 1) wird an seinen Enden E_1 und E_2 auf gleicher und konstanter Temperatur gehalten und im mittleren Teil mit Wechselstrom aufgeheizt. Dann bildet sich längs des Röhrchens eine parabelähnliche, zur Mitte C symmetrische Temperaturverteilung aus. Läßt man nun ein Gas durch das Röhrchen von E_1 nach E_2 strömen, das beim Einströmen die Temperatur von E_1 hat, so wird die linke Hälfte des Röhrchens etwas abgekühlt, die rechte Hälfte dagegen etwas erwärmt. Beide Effekte sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Die ausgezogene Kurve stellt die Temperaturverteilung ohne Strömung dar, die gestrichelte die mit Strömung. Bringt man nun symmetrisch zur Mitte C in A und B (Abb. 1) ein Differentialthermoelement an, wie man es erhält, wenn man in A und B Drähte gleichen Materials anlötet und diese direkt mit einem Galvanometer G verbindet, so ist ohne Strömung der Galvanometerausschlag Null. Mit Strömung erhält man einen Ausschlag Θ (Abb. 2).

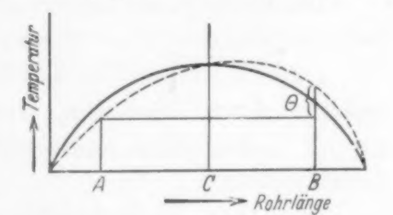


Abb. 2. Temperaturverlauf am Strömungsrohr ohne Strömung (ausgezogene Kurve) und mit Strömung (gestrichelte Kurve).

Dieser Ausschlag Θ ist für kleine Strömungsgeschwindigkeiten $\dot{n}$ (Mol/sec) proportional der Strömungsgeschwindigkeit, ferner proportional der Molwärme C_p. Es gilt also die Beziehung:

$$\Theta = C \dot{n} C_p, \tag{1}$$

worin C eine Konstante darstellt. Für zwei verschiedene Gase 1 und 2 gilt daher:

$$C_{p_2} = (\Theta_2 \dot{n}_1 / \Theta_1 \dot{n}_2) C_{p_1}. \tag{2}$$

Setzt man also C_{p_1} als bekannt voraus, so kann man allein durch

Messung von Θ und $\dot{n}$ der zu messenden Substanz und einer Vergleichssubstanz C_{p_2} bestimmen.

Für größere Strömungsgeschwindigkeiten ist Gleichung (1) nicht mehr gültig. Es ist dann eine Potenzreihe anzusetzen[1])

$$\Theta = C_1(\dot{n}C_p) + C_2(\dot{n}C_p)^2 + C_3(\dot{n}C_p)^3 + \cdots, \quad (3)$$

worin C_1, C_2, $C_3 \cdots$ Konstanten sind, von denen C_1 nur von einigen Eigenschaften der Apparatur abhängen soll, C_2 und C_3 aber überdies noch von solchen des strömenden Gases. Nun kann sich aber der Betrag von Θ infolge des symmetrischen Baues der Apparatur nicht ändern, wenn man die Strömungsgeschwindigkeit umkehrt; infolgedessen müssen sämtliche Glieder mit geraden Potenzen fortfallen. Gleichung (3) reduziert sich deshalb auf die Form

$$\Theta = C_1(\dot{n}C_p) + C_3(\dot{n}C_p)^3 + \cdots. \quad (4)$$

Will man diese Gleichung auswerten, so empfiehlt es sich, sie durch $\dot{n}$ zu dividieren:

$$\Theta/\dot{n} = C_1 C_p + C_3 \dot{n}^2 C_p^3 + \cdots. \quad (5)$$

Man gelangt somit wieder zu Gleichung (1) zurück, wenn man $\dot{n}$ gegen Null gehen läßt.

Die Methode muß sicher frei von systematischen Fehlern sein, wenn sich zeigen läßt, daß sich

1. die Extrapolation der Gleichung (5) auf Gleichung (1) einwandfrei durchführen läßt,

2. C_1 tatsächlich nicht von irgend welchen Eigenschaften des Gases abhängt.

Zu 1. Für die Extrapolation stehen im Prinzip zwei Möglichkeiten offen:

a) Man wählt so geringe Strömungsgeschwindigkeiten, daß Θ sich noch als eine lineare Funktion von $\dot{n}$ darstellen läßt. Dieser Weg erfordert ein sehr empfindliches Galvanometer zur Messung von Θ, um einigermaßen große Ausschläge zu erhalten. Nachteilig sind hierbei die stark ins Gewicht fallenden parasitären Thermokräfte und nicht zu vermeidende Induktionsströme.

b) Man stützt sich im Prinzip auf Gleichung (5), indem man mit etwas größeren Strömungsgeschwindigkeiten arbeitet, wobei man es aber so einzurichten hat, daß die Glieder mit einer höheren Potenz als 3 nicht mehr ins Gewicht fallen. Im einzelnen wird die praktische

---

[1]) Vgl. Blackett, Henry und Rideal, loc. cit., S. 323.

Durchführung dieser Extrapolation (unter Verwendung eines Ausgleichsverfahrens) im Abschnitt IV besprochen werden.

Zu 2. Daß es sich bei C_1 um eine reine Apparatekonstante handeln muß, folgt aus der einfachen Tatsache, daß sich bei einer sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeit über den ganzen Querschnitt des Meßrohres die gleiche Temperatur einstellen muß; Wärmeübergangszahl und Wärmeleitfähigkeit des Gases spielen dann keine Rolle mehr. Andere Gaseigenschaften außer C_p und $\dot{n}$ kommen aber für Θ nicht in Frage. Der Sicherheit wegen kontrollierten wir dieses Ergebnis noch durch Verwendung verschiedener Eichgase bei der Auswertung der (extrapolierten) Ergebnisse mittels Gleichung (2).

Es ist noch zu erwähnen, daß K. BENNEWITZ und O. SCHULZE[1]) kürzlich auf ähnlichem Prinzip eine Strömungsmethode ausgearbeitet haben. Der Temperaturgradient längs des Röhrchens wird hier nicht durch Heizung erzeugt, sondern dadurch, daß man die Enden des Röhrchens auf verschiedener, aber konstanter Temperatur hält. Bei strömendem Gas tritt dann zunächst ebenfalls ein Durchhang des linearen Temperaturanstieges ein, der durch eine besondere Heizung beseitigt wird. Die hierbei aufzuwendende Heizenergie liefert dann ein unmittelbares Maß für die spezifische Wärme. Über die Bewährung dieser Methode ist zur Zeit noch kein endgültiges Urteil möglich. Jedenfalls können wir der Bemerkung der Autoren, daß es sich bei der BLACKETT-HENRY-RIDEALschen Methode um schwer zu übersehende Verhältnisse handele, nicht zustimmen; hinsichtlich ihrer experimentellen Durchführung ist sie auf alle Fälle einfacher.

II. Einzelheiten der Apparatur.

Eine Gesamtskizze der Apparatur zeigt Abb. 3. Der Apparat gliedert sich von links nach rechts in

1. die Substanzeinführungen (*A*) für
   a) Luft als Eichgas *L*,
   b) Gase *G*,
   c) Dämpfe *D*,
2. Verschlüsse *V*,
3. das Calorimeter *K*,
4. den Thermostaten *O*,
5. die Wechselstromheizung des Strömungsrohres,
6. die Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit *R*,
7. die Meßvorrichtung für die Strömungsgeschwindigkeit *S*,
8. eine Abpumpvorrichtung *P*,
9. Heizungen der Dampfleitung,
10. die elektrische Meßanordnung.

[1]) K. BENNEWITZ und O. SCHULZE, Z. physik. Chem. (A) **186** (1940) 299.

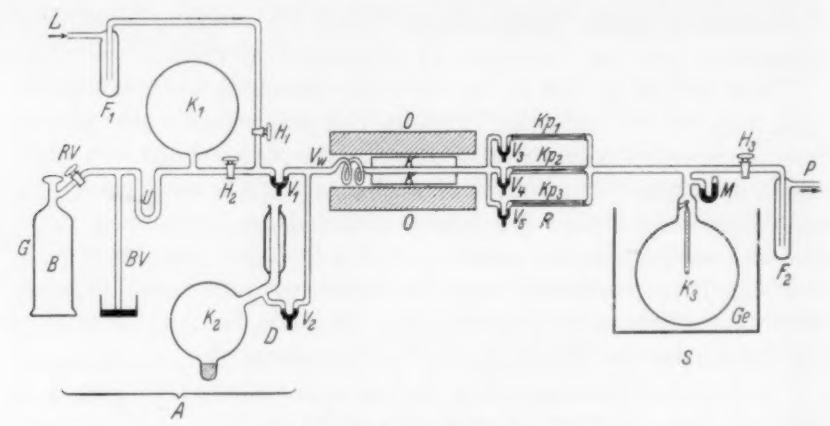


Abb. 3. Gesamtapparatur.

1. Die Substanzeinführung.

a) Die Luft wird unter Atmosphärendruck bei L in die Apparatur eingeführt und in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle F_1 von Kohlensäure und Wasserdampf befreit.

b) Sonstige Gase können direkt aus einer Bombe B entnommen werden. Ein Le-Rossignol-Ventil RV dient zur Einstellung kleinster Strömungsgeschwindigkeiten. Das Blubberventil BV mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gestattet die Herstellung von annähernd Atmosphärendruck. Die Anordnung ist so getroffen, daß ein Überdruck gegen die äußere Atmosphäre von höchstens 4 mm Hg eintritt. Phosphorpentoxyd in dem U-Rohr U dient zur Absorption von Wasserdampf. Der Kolben K_1 von 2 l Inhalt wirkt als Puffervolumen zur Ausschaltung von Druckschwankungen beim Entweichen des Gases im Blubberventil.

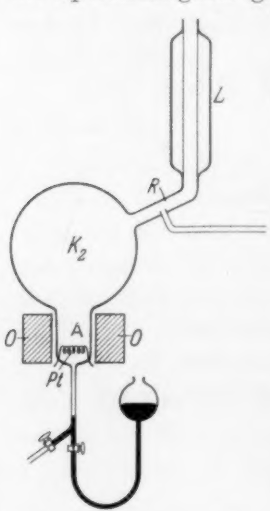


Abb. 4. Destillationsgefäß.

c) Die Dämpfe werden erzeugt in einem Destillationsgefäß Abb. 4. Dieses ist so ausgebildet, daß an dem Kolben K_2 von 0·5 l Inhalt sich ein Ansatz A von 40 cm³ befindet zur Aufnahme der Flüssigkeit. So ist es möglich, eine Messung mit 20 bis 40 cm³ Substanz durchzuführen. Der Verbrauch bei einer vollen Messung beträgt höchstens

10 cm³, welche überdies auf der Abpumpseite durch Kondensation zurückgewonnen werden können. In der Flüssigkeit befindet sich eine heizbare Platinspirale *Pt* zur Verhinderung von Siedeverzügen. Um den Ansatz ist ein elektrischer Ofen *O* angebracht, der die Flüssigkeit zum Sieden bringt. Auf den Kolben ist ein Rückflußkühler nach LIEBIG *L* mit Schliffen aufgesetzt, so daß der im Dampfraum herrschende Druck dem der Atmosphäre praktisch gleichzusetzen ist. Das Sieden wird so einreguliert, daß in den Dampfraum keine Luft hineindiffundieren kann. Bei *R* wird der Dampfraum angezapft von einer Rohrleitung, die zum Calorimeter führt. — Die Flüssigkeit wird oben in den Rückflußkühler eingefüllt. An dem Ansatz befindet sich ein Abflußrohr, das mit Quecksilber in der aus der Abb. 4 ersichtlichen Weise abgesperrt wird, da gefettete Hähne keine Dichtung für organische Flüssigkeiten bilden. Das Gefäß ist zur Vermeidung von überflüssigen Wärmeverlusten dick mit Watte und Wolltuch eingepackt.

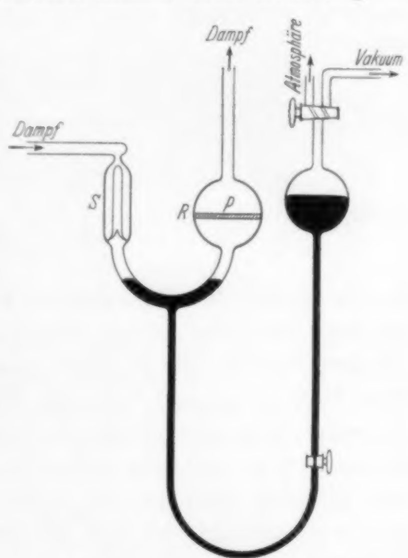


Abb. 5. Quecksilberverschluß.

2. Verschlüsse.

In den Hauptleitungen mußten Quecksilberverschlüsse gewählt werden, da gefettete Glashähne bei der erforderlichen Arbeitstemperatur von 80° bis 100° C nicht verwendbar sind[1]). Die Verschlüsse sind nach Art der von A. STOCK angegebenen Form gebaut[2]).

Abb. 5 zeigt die angewendete Konstruktion. Die Verschlüsse sind mit den Quecksilberrückschlagventilen *R* und *S* versehen. Das Ventil *R* — eine sogenannte Fritte — besteht aus einer gasdurchlässigen Porzellanmembran *P*, die quer zur Leitung eingebaut ist; diese Sicherung ist nötig, da ein Teil der Verschlüsse ständig auf der einen Seite unter Atmosphärendruck

[1]) Vorteilhafter und bequemer wären hochwertige Metallventile gewesen, die aber nicht in der ausreichenden Anzahl zur Verfügung standen. [2]) A. STOCK, Z. Elektrochem. **23** (1917) 33.

steht, während auf der anderen Seite Vakuum herrscht. Das Ventil *S* ist ein sogenanntes Schwimmerventil nach STOCK.

Die Verschlüsse haben sich im großen Ganzen bewährt. Doch ist das Arbeiten mit ihnen wenig angenehm, da man das Verhalten des Quecksilbers im Verschluß wegen der äußeren Heizwicklung nicht verfolgen kann.

3. Das Calorimeter.

Das Calorimeter wurde angefertigt in enger Anlehnung an die von HENRY[1]) entwickelte Form. Abb. 6 zeigt die Skizze. Das Strömungsröhrchen *R* besteht aus Neusilber (äußerer Durchmesser 2·5 mm, innerer Durchmesser 2 mm). Die aufheizbare Länge beträgt 14·5 cm. Das Röhrchen ist umgeben von einem dicken Rohr *W* aus Kupferbronze (Länge 22·25 cm, äußerer Durchmesser 4 cm, innerer 2 cm).

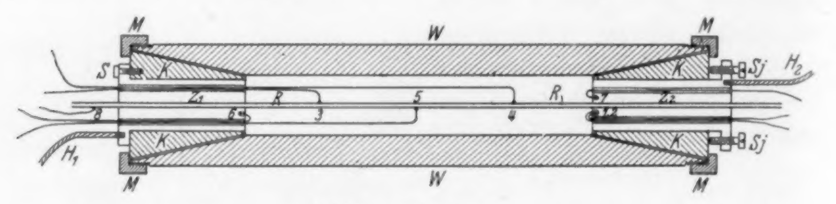


Abb. 6. Calorimeter.

In die Enden des Mantelrohres *W* sind Konusse *K* aus Stahl eingelassen von 4 cm Länge, die durch die Überfangmuttern *M* festgehalten werden. Die Konusse sind durch eine dünne Glimmerschicht vom Mantelrohr und von den Überfangmuttern elektrisch isoliert. In beiden Konussen gleiten die Zylinder Z_1 und Z_2 mit einem Durchmesser von 17 mm. Die Länge von Z_1 ist 4 cm, die von Z_2 4·6 cm. Die Zylinder umgeben das Strömungsrohr. Die Enden sind derart massiv ausgeführt, um ihre Temperaturkonstanz bei Aufheizung des Röhrchens zu gewährleisten. Der linke Zylinder sitzt fest auf dem Röhrchen, während der rechte verschiebbar ist. Die Zylinder sind an den äußeren Enden mit einem Flansch von 3 mm Dicke und 2·6 cm Durchmesser versehen und haben je zwei Längsbohrungen von 2 mm Durchmesser als Ausführungskanäle der Thermodrähte. Während der linke Zylinder durch die Schraube *S* im Konus festgehalten wird, trägt der rechte Konus zwei Justierschrauben *Sj*, die beim Anziehen den Zylinder herausschieben. Dies hat den Zweck, völlige Symmetrie

[1]) HENRY, loc. cit.

der Lötstellen 3 und 4 gegen 5 herzustellen, was beim Anschweißen und Zusammensetzen nicht sofort erreichbar ist. H_1 und H_2 sind die Zuführungen für die Wechselstromheizung.

Gewisse Schwierigkeiten bereitete zunächst die Anbringung der nur 0·1 mm starken aus Silber bestehenden Thermodrähte am Röhrchen. Schließlich gelang es, nach Art des Punktschweißverfahrens die Drähte rasch und fest anzubringen[1]).

Die Drähte werden in Hartglaskapillaren aus dem Calorimeter herausgeführt. Die Drähte 6 und 7 dienen zur Kontrolle der Temperaturgleichheit von Z_1 und Z_2, 6 und 5 zur Messung des Temperaturunterschiedes Θm zwischen Mitte und Enden. 3 und 4 bilden das Thermoelement zur Messung von Θ. 1 und 2 sind ein Silberkonstantanthermoelement zur Messung der absoluten Temperatur des Calorimeters. 7 und 8 kontrollieren, ob das Gas beim Eintritt in Z_1 dessen Temperatur besitzt. Die Drähte 1, 2, 6 und 7 sind in Silberschrauben hart eingelötet und letztere in den Zylinder eingeschraubt.

Damit das Gas beim Eintritt in das Calorimeter dessen Endtemperatur bereits angenommen hat, ist ein Vorwärmer *Vw* (Abb. 3) in Form einer Spirale eingebaut. Diese ist aus einem Kupferrohr von 1 m Länge und von 5 mm äußerer und 4 mm innerer Weite gedreht und befindet sich vor dem Calorimeter.

4. Der Thermostat.

Als Thermostat wird ein elektrischer Ofen verwendet. Der mittlere Teil besteht aus einem starkwandigen Kupferrohr von 34 cm Länge. Die Weite (4·8 cm) ist so gewählt, daß das Calorimeter eng hinein paßt. Die beiden Enden sind aus je 11 cm Porzellanrohr gefertigt, um größere Wärmeverluste nach außen zu vermeiden und um an den Enden einen steilen Temperaturgradienten zu erzielen. Die Öffnungen des Ofens sind mit Asbestwolle gut verstopft. Um möglichst geringe Wärmeableitung nach außen zu haben, führt ein gleiches Neusilberrohr wie im Calorimeter auf beiden Seiten aus dem Ofen heraus.

Alle Lötstellen sind hart gelötet. Der Übergang von Metall auf Glas wird durch Schliffe hergestellt, die mit dem im Handel erhältlichen Feuerkitt Mawe gedichtet sind. Die Dichtung ist bei geeigneter

[1]) Das Röhrchen dient als eine Elektrode, ein Kupferstift als die andere. Die Elektroden liegen an einem niedriggespannten Wechselstrom. Der Silberdraht wird auf die zu schweißende Stelle gelegt und kurz mit dem Kupferstift berührt. Das ergibt eine sehr kleine Lötstelle, die die Oberfläche praktisch nicht verändert.

Anwendung — dünnes Auftragen und sehr langsames Trocknen — für diesen Zweck hinreichend.

Der Ofen wird elektrisch aus Akkumulatorenbatterien durch drei getrennte Wickelungen (je eine auf dem Kupferrohr und den beiden Porzellanrohren) geheizt, so daß sich die Temperatur im Innern auf eine lange Strecke sehr konstant einregulieren läßt.

5. Die Wechselstromheizung des Strömungsrohres.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete die Beschaffung eines geeigneten Wechselstromgenerators, da dessen Frequenz möglichst hoch sein muß, um den Wechselstrom in den Thermoelementstromkreisen (im Interesse einer scharfen Ablesung des Galvanometers) durch Drosselspulen hinreichend weit unterdrücken zu können. Schließlich erwies sich ein älteres Modell eines Generators (eines Zweiankerumformers) als sehr geeignet, welches in den Flugzeugen des vergangenen Weltkrieges zum Betrieb der Funkanlage verwendet wurde[1]). Die vielpolige und sehr hochtourige Maschine von 4500 Umdrehungen pro Minute liefert einen Wechselstrom von 600 Hertz und 270 Watt Maximalleistung. Funken an den Schleifringen störten nicht, da das erregende Feld als Rotor ausgebildet ist und bei 10 Volt und nur 0·05 A schon hinreichende Leistung abgibt.

Der so gewonnene Wechselstrom wird noch in einem hochwertigen Umformer auf wenige Volt niedertransformiert. Für die gesamte Heizleitung wird eine dicke Kupferlitze verwendet, so daß keine merkliche Änderung der Stromstärke durch Erwärmung der Leitung eintritt. Es war besonders darauf zu achten, daß keine Gleichstromkomponente im Heizkreis auftritt, die sich den Thermokräften überlagert. Es bereitete anfänglich einige Schwierigkeit, dies zu erreichen. Durch sehr sorgfältige Ausführung der Kontaktstellen unter Vermeidung von Gleitkontakten gelang dies schließlich vollständig, nachdem sich bei den Vorversuchen eine sehr störende Gleichstromkomponente bemerkbar gemacht hatte, die sehr wahrscheinlich auf einer oxydischen Gleichrichterwirkung schlechter Kontakte beruhte.

Ferner ist eine sehr weitgehende Konstanz des Heizstromes ein wesentliches Erfordernis für das Gelingen der Messungen, da die Temperaturdifferenz Θm quadratisch vom Strom abhängt. Bis etwa 200° C hinauf gelang es, die Schwankungen von Θm auf einer Größe

[1]) Prof. Reich (†) hatte die Freundlichkeit, uns diese Maschine aus dem Apparatebestand des Instituts für angewandte Elektrizität zur Verfügung zu stellen.

von wenigen Promille zu halten. Bei höherer Temperatur (etwa 300° C) traten freilich etwas größere Schwankungen auf, die vermutlich auf parasitäre Thermokräfte zurückzuführen sind. Die Einstellungsdauer nach Einschaltung des Heizstromes betrug etwa 15 Minuten.

6. Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit.

Bei Vorversuchen wurde die Strömungsgeschwindigkeit mit einem geritzten Glashahn einreguliert. Für die eigentlichen Messungen wurden Kapillarrohre verschiedener Weite verwendet. Es sind dies die Kapillaren Kp_1, Kp_2 und Kp_3 in Abb. 3, deren Durchlaß sich ungefähr verhält wie 3·6:6:20. Diese Zahlen geben ungefähr die Strömungsgeschwindigkeit für Luft in cm^3/min bei Zimmertemperatur an. Es konnte letztere somit durch Parallelschalten im Verhältnis 1:8 variiert werden.

Während bei Luft mit den Kapillaren 3 und 1 + 2 + 3 gearbeitet wurde, kamen für Dämpfe nur 1 und 2 in Frage, da bei diesen die Viscosität durchweg zwei- bis dreimal kleiner und die Molwärme drei- bis siebenmal größer ist als bei Luft.

Von großer Wichtigkeit war wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Viscosität eine Konstanthaltung der Temperatur des Kapillarrohraggregates.

7. Meßvorrichtung für die Strömungsgeschwindigkeit.

Während die englischen Autoren ein kompliziertes Pumpsystem verwandten, das von Henry verbessert wurde, arbeitete Okamura mit einem Flüssigkeitsströmungsmesser. Die Verfahren kamen aber nicht in Frage wegen der hohen Siedepunkte der Substanzen, die eine Heizung der Anordnung erforderlich machen. Wir ermittelten die jeweilige Strömungsgeschwindigkeit, indem wir den Dampf in einen evakuierten Kolben leiteten und den Druckanstieg dort mittels eines Präzisionskathetometers und einer Stoppuhr verfolgten. Der fragliche Kolben (K_3 auf Abb. 3) hat einen Inhalt von 1·75 l und ist in dem Gefäß *Ge* gut mit Watte verpackt. Im Innern des Kolbens ist ein Quecksilberthermometer aufgehängt, das die Kontrolle der Meßtemperatur ermöglicht; am Hals ist das zur Druckmessung dienende Quecksilbermanometer *M* angesetzt.

8. Abpumpvorrichtung.

Das Abpumpen von permanenten Gasen geschieht mittels einer hintereinander geschalteten Quecksilber- und Öldiffusionspumpe. Bei

Dämpfen wird das Vakuum durch Kühlen der Falle F_2 mit flüssiger Luft aufrecht erhalten. Man hat so auch die Möglichkeit, wertvolle Substanzen zurückzugewinnen.

9. Heizung der Dampfleitung.

Sämtliche Glas- und Metallrohre, die vom Dampf durchströmt werden, sowie die Quecksilberverschlüsse sind mit einer Heizwicklung versehen. Zunächst ist eine Schicht Asbestpapier naß aufgeklebt. Darauf wird nach dem Trocknen der Heizdraht aufgewickelt und nochmals mit einer dicken Lage Asbest umgeben. Einige Thermoelemente sind an den Quecksilberverschlüssen angebracht, um eine zu hohe Heizung zu verhüten. Zu niedrige Heizung macht sich sofort am Galvanometer bemerkbar: Der Θ-Ausschlag schwankt je nach dem Grade der Unterkühlung um mehrere Zentimeter, da naturgemäß bei einer teilweisen Kondensation und Wiederverdampfung die Strömungsgeschwindigkeit unregelmäßig wird.

Die Heizung in Verbindung mit den Quecksilberverschlüssen begrenzt die Anwendbarkeit der Apparatur. Substanzen mit Siedepunkten über 100° C waren nicht mehr gut zu messen, da dann der Quecksilberdampfdruck zu groß wird.

10. Elektrische Meßanordnung.

Die einzelnen Thermodrähte des Calorimeters sind bereits in Ziffer 3 beschrieben worden (siehe auch Abb. 6). Sämtliche Silberdrähte sind mit Kupferlitze verbunden, die zu einer Quecksilberschaltvorrichtung führt, wo die Verbindung zum Galvanometer hergestellt wird. Die Lötstellen $Cu-Ag$ befinden sich in einem Ölbad, das von einem Dewar-Mantel umgeben ist. Die Lötstellen der Drähte 1 und 2 des geeichten Thermoelementes Ag-Const befinden sich in Eiswasser.

Die Schaltskizze ist aus Abb. 7 ersichtlich. Der Quecksilberschalter HgS besteht aus den mit Quecksilber gefüllten

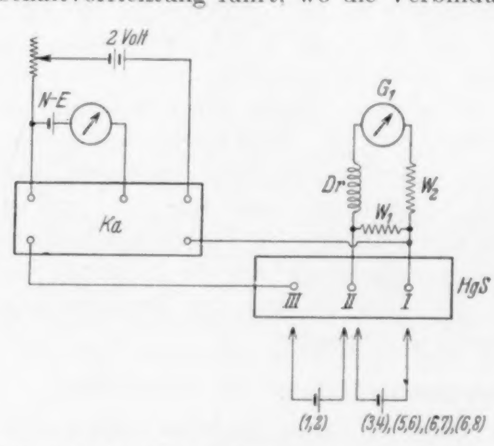


Abb. 7. Schaltskizze zur Messung der Thermokraft.

Röhrchen I bis III, die in Öl tauchen. I und II sind mit dem Galvanometer G_1 verbunden. In den Galvanometerkreis ist eine große Drossel Dr[1]) eingebaut, um den durch den Thermokreis fließenden Wechselstrom nach Möglichkeit herabzusetzen, da dieser, wie erwähnt, eine Unschärfe der Galvanometereinstellung mit sich brachte. Die Widerstände W_1 und W_2 sind in Shunt und Serie geschaltet zur Änderung der Galvanometerempfindlichkeit bei guter Dämpfung. Es werden die direkten Galvanometerausschläge beobachtet bei den Temperaturdifferenzen (Ziffern bezeichnen die Drähte nach Abb. 6)

1. $\Theta = (3 \cdot 4)$,
2. $\Theta m = (5 \cdot 6)$,
3. $\Theta e = (6 \cdot 7)$,
4. $\Theta a = (6 \cdot 8)$,

indem die betreffenden Drahtenden in die Kontakte I und II eingetaucht wurden. I und III sind mit einem DIESSELHORSTschen Kompensationsapparat Ka verbunden. Die zu Ka gehörige Schaltung dient zur Herstellung der genauen Spannung von 2 Volt. Die Drahtenden des Thermoelementes (1·2) werden in II und III getaucht; seine EMK wird annähernd kompensiert.

III. Ausführung der Messungen.

Eine vollständige Messung umfaßt zwei Meßgruppen, die der Dampfmessung und die der Eichmessung. Jede Gruppe enthält verschiedene Meßreihen, die sich durch verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten unterscheiden. Die Dampfmessung ist gewöhnlich von je zwei Eichmessungen eingerahmt. Eine Meßreihe gliedert sich in die Messung der Strömungsgeschwindigkeit $\dot{n}$ und in die Messung der Temperaturdifferenz Θ.

a) Strömungsmessung. Der Kolben läßt sich bei stationärer Strömung je nach der Größe derselben auf 0·1 bis 0·3 mm Hg abpumpen. Der Druckanstieg wird nur auf einem Schenkel des Manometers verfolgt. Das Fadenkreuz im Okular des Kathetometers ist zu Beginn einige Zehntel Millimeter über dem Hg-Meniscus eingestellt. Dann schließt man den Hahn H_3 (Abb. 3) und stoppt ab, wenn der Meniscus durchs Fadenkreuz geht. Jetzt wird das Kathetometer um

[1]) Als solche fanden die Wickelungen eines großen Elektromagneten bzw eines Saitengalvanometers Verwendung.

5 mm höher gestellt und beim abermaligen Durchgang des Meniscus abgestoppt.

Die Strömungsgeschwindigkeit berechnet sich aus diesen Angaben mittels des Gasgesetzes

$$\dot{n} = \frac{V\Delta P}{RT\Delta t}, \qquad (6)$$

wenn ΔP ($=10$ Torr) die Druckzunahme, V ($=1750$ cm³) das Volumen des Kolbens, Δt die abgestoppte Zeit in Sek. bedeuten[1]). Abgesehen von einer geringfügigen Temperaturkorrektion ist also die Strömungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional Δt. Die Stoppuhr gestattet die Ablesung einer Zehntel Sekunde. Das Kathetometer ist in hundertstel Millimeter geteilt. Statische Ablesungen ergaben eine Ablesegenauigkeit von $\pm 0{\cdot}01$ mm.

Das nachfolgende Protokoll (Tabelle 1) umfaßt acht $\dot{n}$-Bestimmungen. Die Vertikalspalten bedeuten:

Z = Uhrzeit.
G = Substanz.
K = Kapillarkombination.
ϑ_K = Meßkolbentemperatur in °C.
Δt = Zeit in Sekunden pro 10 mm Hg Druckanstieg.

Die Horizontalspalten Mittel enthalten die Mittelwerte von ϑ_K und Δt.

Tabelle 1. Protokoll einer Messung der Strömungsgeschwindigkeit. i-Pentan. Dat. 3. 4. 41.

Z	G	K	ϑ_K	Δt	Z	G	K	ϑ_K	Δt
19^{40}	Luft	1+2+3	24·8	61·0	22^{29}	Pentan	2	25·3	119·8
				60·3					121·3
				62·0					121·5
				61·0					119
			25·1	62·2				25·4	121·8
Mittel			24·9	61·3	Mittel			25·3	120·7
20^{08}	Luft	3	25·3	(88·6)	22^{45}	Pentan	1+2	25·3	76·7
				90·1					76·4
				90·5					77·3
				90·3					76·2
			25·5	90·8				25·3	76·0
Mittel			25·4	90·4	Mittel			25·3	76·5

[1]) Streng genommen erhält man auf diese Weise nicht die gleiche Strömungsgeschwindigkeit wie bei der calorischen Messung. Denn hier steigt der Druck im Kolben während des Einströmens um 10 Torr an, während er dort praktisch auf dem Wert Null bleibt. Da aber stets mit dem gleichen ΔP-Wert gearbeitet wird, fällt dieser Unterschied bei der Vereinigung der eigentlichen Messung mit der Eichmessung heraus.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Z	G	K	ϑ_K	Δt	Z	G	K	ϑ_K	Δt
20^{58}	Pentan	1	25·2	213	23^{15}	Luft	1 + 2	25·1	60·8
				213·6					61·3
				212·4					60·8
				213·5					61·2
			25·1	214·4				25·1	60·5
Mittel			25·2	213·4	Mittel			25·1	60·9
21^{15}	Pentan	1	25·1	214·1	23^{54}	Luft	3	25·1	89·7
				212·6					89·6
				213·8					90·0
				213·9					91·0
			25·1	213·5				25·1	91·5
Mittel			25·1	213·5	Mittel			25·1	90·4

b) Die Bestimmung von Θ erfolgt in der Regel nach der n-Messung. Es empfiehlt sich nicht, während letzterer Ablesungen an den Thermoelementen vorzunehmen, da ja (vgl. die vorangehende Fußnote) die Strömungsgeschwindigkeit während ihrer Messung sich etwas ändert. Vor der Gesamtmessung werden Θe und Θa bestimmt. Θe liegt in der Regel unter 0·02° C. Θa ist von derselben Größenordnung. In nachfolgendem Versuchsprotokoll (Tabelle 2) sind die Vertikalspalten enthalten:

Z = Uhrzeit,
Θ = Temperaturdifferenz infolge Strömung in cm Skalenteilen,
Θm = Temperatur der Mitte des Röhrchens in cm Skalenteilen,
T = abs. Temperatur des Calorimeters in cm Skalenteilen.

Während bei Θ und Θm die doppelten Galvanometerausschläge gemessen wurden, ist bei T der einfache Ausschlag bestimmt bei stets gleicher Kompensation Komp. in Millivolt, welche am Kopf des Protokolles (Tabelle 2) für eine ungefähre Nullstellung des Zeigers T_0 angegeben ist.

Die elektrische Messung geht im einzelnen, wie folgt, vor sich: T wird nur hin und wieder bestimmt, da dessen Änderung nur sehr langsam und stetig vor sich geht. Θm braucht nur zu Anfang und zu Ende einer Reihe von Θ festgestellt zu werden, da es sich hinsichtlich der erforderlichen Meßgenauigkeit innerhalb dieser Zeit nicht ändert. Θ ist durchweg bei kleinen Ausschlägen häufiger zu beobachten als bei großen, da der absolute Fehler gleich bleibt, der relative aber mit wachsendem Θ stark abnimmt.

Nach einer Messung mit Strömung wird sofort eine Reihe ohne Strömung aufgenommen. (Untere Hälfte des Protokolls, Tabelle 2.) Bei Zimmertemperatur wurde das Calorimeter so justiert, daß Θ gleich Null war (innerhalb der Galvanometerschwankungen); bei höheren Temperaturen ließen sich parasitäre Thermokräfte nicht ganz ver-

Tabelle 2. Protokoll einer Messung der Temperaturdifferenzen.
i-Pentan. Dat. 3. 4. 41.
Komp. = 8·34 mV = 454° K; T_0 = 31·2 cm Skt.

Z	Θ	Θm	T	Z	Θ	Θm	T	Z	Θ	Θm	T
19^{30} [2]	37·25	53·35	27·0	19^{55}	35·37	53·33	28·1	20^{40}	42·30	53·80	29·3
	25·58	11·79			27·84	11·99			21·81	12·25	
	11·65	41·56			7·53	41·34			20·49	41·55	
	37·23				35·38				42·29		
	25·65				27·91				21·88		
	11·58				7·47				20·41		
Luft	37·30			Luft	35·38			Pen-	42·20		
Kap.	25·62			Kap. 3	27·91			tan	21·89		
1 bis 3	11·68				7·47			Kap. 1	20·31		
	37·28				35·38				42·18		
	25·68				27·92				21·80		
	11·60				7·46				20·38		
	37·21				35·35				42·10		
[1]	25·61				27·90				21·83		
	11·60				7·45				20·27		
	37·28				35·35				42·07		
	25·65				27·91				21·88		
	11·63				7·44				20·29		
	37·27				35·30				42·11		
	25·69				27·90				21·80		
	11·58				7·40				20·31		
	37·30				35·32				42·19		
	25·69				27·91				21·81		
	11·61				7·41				20·38		
19^{40}	37·30	53·38		20^{00}	35·31	53·34		20^{47}	42·18	53·70	
	25·68	11·81			27·91	12·08			21·78	12·22	
	11·62	41·57	.		7·40	41·26			20·40	41·48	
Mittel	11·62	41·56			7·44	41·30			20·36	41·50	

[1] Mit strömendem Gas. [2] Zu Beginn wurde ausnahmsweise die Messung ohne Strömung vorweggenommen.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Z	Θ	Θm	T	Z	Θ	Θm	T	Z	Θ	Θm	T
[1] 19^{17} [2]	32·59	53·70		20^{02}	32·52	53·35		20^{49}	33·01	53·85	
	30·10	11·78			30·62	12·07			30·75	12·07	
	2·49	41·92			1·90	41·28			2·26	41·78	
	32·60				32·53				33·01		
	30·15				30·62				30·65		
	2·45				1·91				2·34		
	32·57				32·53				33·01		
	30·10				30·59				30·69		
	2·47				1·90				2·32		
	32·52				32·51				33·00		
	30·10				30·60				30·68		
	2·42				1·91				2·32		
	32·52				32·53				32·98		
	30·10				30·60				30·68		
	2·42				1·93				2·30		
19^{25}	30·09	53·58		20^{06}	32·54	53·45		20^{55}	32·93	53·84	
	32·55	11·64			30·61	12·18			30·60	12·06	
	2·46	41·94			1·93	41·27			2·33	41·78	
Mittel	2·45	41·93			1·92	41·27			2·31	41·78	

meiden. Ihr Ursprung liegt in den Kontaktstellen der Heizdrähte H auf die Stahlzylinder Z (Abb. 6)[3].

IV. Auswertung der Messung.

Tabelle 3 enthält nähere Angaben über die Auswertung der unmittelbaren mit *i*-Pentan erhaltenen Messungsergebnisse. Die horizontalen Spalten bedeuten:

G = Substanz.

Kp = Kapillarkombination.

Δt = gemittelte Zeit in Sekunden.

[1] Ohne Strömung. [2] Zu Beginn wurde ausnahmsweise die Messung ohne Strömung vorweggenommen. [3] Dies war bei den ersten Versuchen mit Kupferzylindern nicht der Fall. Wir mußten aber von der Verwendung von Kupfer absehen, da sich die Zylinder im Konus bei 400° C festgefressen hatten, wie sich beim Auseinandernehmen des Calorimeters herausstellte. Die genannten Teile mußten neu angefertigt werden, und zwar dieses Mal aus Achsenstahl. Die Zylinderflächen wurden mit Graphitschmierung vor Oxydation geschützt. Nach einem längeren Heizversuch bei 600° C ließen sich Zylinder und Konus noch leicht auseinandernehmen.

ϑ_K = gemittelte Kolbentemperatur.

Θ = mittlerer Ausschlag in Zentimetern **mit** Strömung.

Θm = zu Θ gehöriger Wert.

Θ_0 = mittlerer Ausschlag in Zentimeter **ohne** Strömung.

Θm_0 = zu Θ_0 gehöriger Wert.

Es folgen die Spalten mit den korrigierten Werten. Sämtliche Θ-Werte sind bereits mit Skalenkorrektion versehen. Bei Θm erübrigt sich diese, da bei einer Korrektion von Θ mit Θm das Verhältnis $\Theta m_K / \Theta m$ benötigt wird. Θm_K ist ein Mittelwert aus sämtlichen Θm-Werten einer Messung, auf den alle Θ- und alle Θ_0-Werte umgerechnet werden. Dabei ist angenommen, daß Θ sich bei kleinen Änderungen proportional Θm ändert. Die Zeit t wurde nur dann entsprechend der Kolbentemperatur korrigiert, wenn deren Gesamtänderung über 1° C betrug. Es bedeuten die unteren Spalten der Tabelle 3:

Θ_K = korrigiertes Θ.

Θ_{0K} = korrigiertes Θ_0.

$\Delta\Theta$ = $\Theta_k - \Theta_{0K}$.

$\Delta\Theta\Delta t$ = Produkt von $\Delta\Theta$ und Δt.

$\Delta\Theta\Delta t$ ist nach Gleichung (1) proportional der Molwärme für kleine n. Man sieht deutlich die Abnahme dieses Produktes mit wachsendem n (letzte Spalte der Tabelle 3) bei i-Pentan.

Tabelle 3. Auswertung der i-Pentanmessung bei 181° C.

G	Luft	Luft	Pentan	Pentan	Pentan	Pentan	Pentan	Luft	Luft
Kp	1 — 3	3	1	1	1	2	1 + 2	1 — 3	3
Δt	61·3	90·4	213·4	213·5	213·5	120·7	76·5	60·9	90·4
ϑ_K	24·9	25·4	25·2	25·1	25·2	25·3	25·3	25·1	25·1
Θ	11·61	7·44	20·31	20·49	20·36	36·07	53·61	11·69	7·45
Θm	41·56	41·30	41·50	41·43	41·38	40·74	39·65	42·07	41·82
Θ_0	2·46	1·92	2·32	2·01	2·08	2·04	1·54	2·29	2·12
Θm_0	41·93	41·30	41·80	41·66	41·65	41·80	41·88	41·97	41·90
Θ_K	11·17	7·20	19·58	19·78	19·68	35·41	54·08	11·11	7·13
Θ_{0K}	2·35	1·86	2·22	1·96	1·99	1·95	1·47	2·13	2·02
$\Delta\Theta$	13·52	9·06	21·80	21·74	21·67	37·36	55·55	13·24	9·15
$\Delta\Theta\Delta t$	828·8	819·0	4652	4637	4627	4509	4250	806·3	827·3

Zur Auswertung dieser Produkte mittels eines Ausgleichsverfahrens verwenden wir statt Gleichung (5) unter Berücksichtigung von Gleichung (6) die folgende:

$$\Delta\Theta\Delta t = a - b / \Delta t^2, \tag{7}$$

worin die Konstanten a und b bedeuten:

$$a = C_1 \cdot \frac{\Delta p \cdot V}{RT} C_p,$$
$$-b = C_3 \left(\frac{\Delta P \cdot V}{RT} \right)^3 C_p^3.$$

Zur Auswertung wurde auf diese Gleichung die GAUSSsche Methode der kleinsten Quadrate angewendet. Führt man zur Ableitung der Formeln ein:

$$Y = \Delta\Theta\Delta t \quad \text{und} \quad X = \Delta t,$$

so hat man die Gleichung

$$Y - a + b/X^2 = 0.$$

Nimmt man a und b als konstant an, so werden die gemessenen Größen Y und X die Gleichung nicht genau erfüllen. Man erhält vielmehr das Gleichungssystem

$$Y_1 - a + b/X_1^2 = \beta_1.$$
$$Y_2 - a + b/X_2^2 = \beta_2.$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Quadriert man diese Gleichungen, um vom Vorzeichen der Fehler β_r frei zu werden, so erhält man die Gleichungen

$$Y_r^2 + a^2 + b^2/X_r^4 - 2\,Y_r a + 2\,Y_r b/X_r^2 - 2\,ab/X_r^2 = \beta_r^2. \tag{8}$$

Der Index r durchläuft sämtliche n Meßpunkte. Nun ist nach GAUSS der wahrscheinlichste Wert für a und b derjenige, für den $\sum \beta_r^2$ ein Minimum wird. Man hat also die Gleichungen (8) zu summieren und partiell nach a und b zu differentiieren; auf diese Weise erhält man die beiden Bestimmungsgleichungen für a und b:

$$\left.\begin{aligned} n \cdot a - \sum 1/X_r^2 \cdot b &= \sum Y_r \\ -\sum 1/X_r^2 \cdot a + \sum 1/X_r^4 \cdot b &= -\sum Y_r/X_r^2. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Es sind zwei lineare inhomogene Gleichungen, die sich z. B. mit Determinanten leicht auflösen lassen. Man hat nur a zu bestimmen, da dies unmittelbar dem in Kapitel I Gleichung (5) geforderten Grenzwert entspricht. Es gilt nach Gleichung (7)

$$\lim_{\Delta t \to \infty} \Delta\Theta\Delta t = a.$$

Tabelle 4 zeigt ein Schema dieser Ausgleichsrechnung. Mit der Rechenmaschine läßt sich diese Extrapolation in kurzer Zeit durchführen. Es ergab sich für organische Dämpfe durchweg eine Korrektur von 1 bis 2% der bei der kleinsten Strömungsgeschwindigkeit noch gemessenen $\Delta\Theta\Delta t$-Werte.

Tabelle 4. Schema der Ausgleichsrechnung für i-Pentan bei 181° C.

$\Delta\Theta\Delta t$	Δt	$\Delta t^2 \cdot 10^{-4}$	$1/\Delta t^2 \cdot 10^5$	$\Delta t^4 \cdot 10^{-8}$	$1/\Delta t^4 \cdot 10^{10}$	$\Delta\Theta/\Delta t \cdot 10^1$
4652	213·4	4·554	2·196	20·74	4·82	1·0215
4637	213·5	4·558	2·194	20·78	4·81	1·0173
4627	213·5	4·558	2·194	20·78	4·81	1·0151
4509	120·7	1·457	6·863	2·1228	47·11	3·0892
4250	76·5	0·5852	17·088	0·3425	291·97	7·2625
22675			30·536		353·52	13·4056

Die Zahlen der letzten Horizontalspalte sind die Summe der darüber befindlichen Vertikalspalten.

Bei der Luft brauchte übrigens diese Korrektur nicht angebracht zu werden, da die größten Θ-Werte hier höchstens 10 cm erreichen, während bei den organischen die kleinsten Θ-Werte schon etwa 20 cm betragen. Nimmt man an, daß der an sich von Gas zu Gas verschiedene Effekt von gleicher Größe ist, dann wird er sich bei halbem Ausschlag nur um den vierten Teil bemerkbar machen, also höchstens 0·5% von a-Luft betragen. Der Fehler ist aber sicher noch kleiner, da die Theorie des Meßverfahrens zeigt, daß der Defekt von $\Delta\Theta\Delta t$ um so kleiner wird, je höher die Wärmeleitfähigkeit des Gases ist, und da diese gerade bei Luft wesentlich größer ist als bei den organischen Dämpfen.

Das endgültige Ergebnis erhält man nunmehr zufolge der Gleichung

$$C_{pD} = (a_D / a_L) C_{pL}, \tag{10}$$

worin die Indices D und L sich auf Dampf bzw. Luft beziehen[1]).

V. Zusammenstellung und Besprechung der Messungsergebnisse.

Tabelle 5 zeigt eine Zusammenstellung sämtlicher ausgeführter Messungen.

Tabelle 5. Zusammenstellung sämtlicher Messungsergebnisse.

Substanz	T° K	C_p	Substanz	T° K	C_p
Kohlendioxyd	291	8·86	CCl_4	461	24·39
„	447	10·25*	„	471	24·01
„	451	10·33	Äthyläther	453	37·00
„	571	11·36*	n-Pentan	456	41·55
„	592	11·34	„	594	50·38
Benzol	453	31·08	i-Pentan	454	40·49
„	475	31·00*	n-Hexan	451	49·11
„	478	33·42*	„	574	57·79
„	482	32·16	Neo-Hexan	451	48·68
„	591	36·02	n-Heptan	450	57·73*

Die mit einem Stern versehenen Werte besitzen eine geringere Genauigkeit als die übrigen, da sie aus unvollständigen Meßreihen stammen. Sie wurden aber trotzdem angeführt, um zu zeigen, daß auch bei einer geringeren Anzahl von Meßpunkten noch brauchbare Resultate erzielt werden.

[1]) Die C_{pL}-Werte sind der in Vorbereitung befindlichen Neuauflage des Landolt-Börnstein entnommen.

1. Messungen zur Prüfung der Apparatur.

a) Kohlendioxyd. Um die Brauchbarkeit der Apparatur zu prüfen, wurden zunächst Messungen mit Kohlendioxyd ausgeführt, dessen Molwärme gut bekannt ist. Es wurde technisches Kohlendioxyd benutzt, das durch Phosphorpentoxyd von Wasserdampf gereinigt war, also nach sonstigen Erfahrungen etwa noch 0·5% Luft enthielt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 6 den von KASSEL[1]) unter Berücksichtigung einer Anharmonizitätskorrektur usw. theoretisch erhaltenen (auf $p = 1$ Atm. umgerechneten) Werte

Tabelle 6. Molwärme des CO_2.

T° K	C_p (exp.)	C_p (theor.)	Fehler (%)
291	8·86	8·915	−0·6
447	10·25*	10·30	−0·5
451	10·33	10·33	—
571	11·35*	11·15	+1·9
592	11·34	11·28	+0·5

gegenübergestellt. Die Abweichungen in der Gegend von 580° sind möglicherweise reell, da auch die Mehrzahl der sonstigen neueren Ergebnisse oberhalb der theoretischen Kurve liegt. Dies würde besagen, daß die Anharmonizitätskorrektur in Wirklichkeit größer ist, als KASSEL sie ansetzte.

b) Äthyläther. Um eine Prüfung der Apparatur auch an einem Dampf durchführen zu können, der an Molwärme und Wärmeleitfähigkeit von der gleichen Größenordnung ist, wie die der als Untersuchungsobjekt hauptsächlich ins Auge gefaßten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, wählten wir Äthyläther. Für diesen liegen zwar eine Anzahl C_p-Bestimmungen vor; allerdings sind sie älteren Datums. Immerhin läßt sich durch die vorhandenen Meßpunkte eine glatte Kurve hindurchlegen, die auf etwa ±2% sicher sein dürfte[2]). Es stellte sich aber heraus, daß wirklich zuverlässige Angaben dieser Art nicht vorliegen. Auch beim Benzol kann der Temperaturverlauf der C_p-Kurve noch keineswegs als experimentell sicher festgelegt angesehen werden, obwohl eine ganze Anzahl von Meßpunkten verschiedener Autoren vorhanden sind.

[1]) L. S. KASSEL, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1838. [2]) Die betreffende Kurve wird in der in Vorbereitung begriffenen Neuauflage des LANDOLT-BÖRNSTEIN veröffentlicht werden.

Die von uns untersuchte Substanz war das reinste von E. Merck gelieferte Präparat. Unser Meßpunkt bei 453° K liegt (nach Tabelle 5) bei 37·00 cal, während die erwähnte Kurve hier 37·6 cal liefert. — Es liegt also, worauf wir wegen der später zu besprechenden Ergebnisse ausdrücklich hinweisen möchten, kein Anzeichen dafür vor, daß unser Apparat zu hohe C_p-Werte liefert.

2. Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

a) Benzol. Auch beim Benzol verfügen wir über eine Anzahl älterer Meßpunkte, die aber die richtige C_p-T-Kurve gleichfalls nur mit einer bescheidenen Genauigkeit festzulegen gestatten[1]). In diesem Falle bestand aber immerhin die Möglichkeit einer vollständigen Berechnung. Unterlagen für die bei dieser zu verwendenden charakteristischen Temperaturen Θ_s der Normalschwingungen finden sich bei Kohlrausch[2]); sie bedurften allerdings noch einiger Ergänzungen, da Kohlrausch nur die optisch sicher ermittelten Normalschwingungen angibt. Die Abschätzung der noch fehlenden Normalschwingungen ist zwar selbstverständlich nicht ganz willkürfrei — sie erfolgte an Hand der von Kohlrausch wiedergegebenen Schwingungsbilder — dürfte aber keinen sehr erheblichen Fehler mit sich gebracht haben, da der Gesamtbereich des Spektrums nicht allzu groß ist und die Aussagen über die Normalschwingungen an dessen Grenzen eindeutig sind. Sollten daher einige der unbekannten Frequenzen etwa zu hoch eingeschätzt sein, so besteht die gleiche Wahrscheinlichkeit, daß andere Frequenzen zu niedrig gewählt sind. Den von uns benutzten Frequenzen kommen folgende Θ_s-Werte zu[3]): 910 (3×), 1050 (6×), 1220 (2×), 1490 (4×), 1720 (4×), 2170 (4×), 2650, 4450 (6×). $C_{p_1} - C_{p_0}$ wurde nach den Angaben von Eucken und Meyer[4]) über die zweiten Virialkoeffizienten des Benzols berechnet. Eine Anharmonizitätskorrektur wurde hier nicht angebracht, da sie bei weitem in das Bereich der sonstigen Unsicherheiten der Berechnung fallen würde, überdies wird sie in diesem Falle verhältnismäßig klein sein, da sie

[1]) K. Bennewitz und Rossner (Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 126) haben die Molwärmen des Benzols nicht neu bestimmt, sondern ihre sämtlichen sonstigen Messungen unter Verwendung des für Benzol angenommenen Wertes $C_p = 27·3$ cal bei 410° K als Bezugswert berechnet. Für die Wahl gerade dieses Wertes geben die Autoren freilich keine konkreten Unterlagen an. [2]) K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 305. [3]) Bei entarteten Schwingungen bzw. Schwingungen von gleichen Frequenzen ist die Multiplizität durch (3×) usw. angegeben. [4]) Eucken und Meyer, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 452.

hauptsächlich für sehr langsame Normalschwingungen bedeutungsvoll ist, doch treten solche beim Benzol überhaupt nicht auf.

Die Ergebnisse der so berechneten C_p-Werte sind in Tabelle 6 mit unseren Beobachtungsergebnissen zusammengestellt.

Tabelle 7. C_p-Benzol gemessen und berechnet.

$T°$ K	C_p (exp.)	C_p (ber.)
453	31·08	30·63
475	31·00*	31·81
478	33·42*	32·01
482	32·16	32·13
591	36·02	36·82

Der Mittelwert aus den Meßpunkten 1 und 4 bei 450° K beträgt 30·45 cal gegenüber dem theoretisch berechneten Wert von 30·65 cal[1]). Der von BENNEWITZ angenommene Wert 29·95 bei 450° K ist um 1·7% niedriger als der gemessene.

b) Tetrachlorkohlenstoff. Wir wählten diese Substanz, da es sich hier einerseits um eine verhältnismäßig einfache Molekel handelt, deren Normalschwingungen genau bekannt sind, während andererseits verhältnismäßig hohe Molwärmen zu erwarten waren (von derselben Größenordnung wie Dämpfe mit größeren Molekeln). Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 8. C_p-CCl_4 gemessen und berechnet.

$T°$ K	C_{p_1} (exp.)	C_{p_0} (theor.)	C_{p_1} (theor.)
461	24·39	22·72	23·1
471	24·01	22·82	23·2

Die Umrechnung von C_{p_1} auf C_{p_0} erfolgte auf Grund von Messungen des zweiten Virialkoeffizienten[2]), dessen Temperaturverlauf durch folgende dreigliedrige Formel darstellbar ist[3]):

$$B = a - C_1/T^2 - C_2/T^4 = a - \frac{3{\cdot}40 \cdot 10^8}{T^2} - \frac{3{\cdot}79 \cdot 10^{13}}{T^4} \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

[1]) Auf Grund eines von R. W. WOOD und G. COLLINS (Physic. Rev. **42** (1932) 386) angegebenen Schemas der Normalschwingungen, welches nicht unerheblich von dem von uns angegebenen abweicht (vgl. auch J. E. MAYER, S. BRUNAUER und M. G. MAYER, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 37, und V. DEITZ und D. H. ANDREWS, J. chem. Physics **1** (1933) 62), hat E. JUSTI (Feuerungstechn. **26** (1938) 313) die Molwärmen des Benzols berechnet; doch liegen die so erhaltenen Werte wesentlich tiefer als die gemessenen und die von uns berechneten (bei 450° K um etwa 6 cal). [2]) EUCKEN und MEYER, loc. cit. [3]) Für die Aufstellung der Formel standen uns noch die numerischen Einzelwerte der gemessenen Virialkoeffizienten zur Verfügung, die in der Veröffentlichung nicht mitgeteilt sind.

Es zeigt sich, daß die beobachteten C_{p_1}-Werte merklich größer sind als die gemessenen. Die Abweichungen liegen außerhalb des Bereiches der Meßfehler. Die einzige Erklärung für diesen Unterschied besteht darin, daß die bisher nicht berücksichtigte Anharmonizitätskorrektur sowie der im gleichen Sinn wirkende sogenannte Streckungseffekt hier von der Größenordnung 1 cal ist. Ein solcher Betrag ist aber im Hinblick darauf, daß die Θ_s-Werte von 5 der 9 vorhandenen Normalschwingungen unter 450° liegen, nicht nur möglich, sondern, wie eine Abschätzung zeigt, sogar sehr wahrscheinlich; das von uns am CCl_4 erhaltene Ergebnis darf daher wohl als einer der (bisher verhältnismäßig seltenen) experimentellen Beiträge zur Frage der Anharmonizitätskorrektur und des Streckungseffektes betrachtet werden[1]).

3. Aliphatische Kohlenwasserstoffe.

a) Die Präparate. Die Beschaffung hinsichtlich der Zusammensetzung gut definierter Präparate bereitete einige Schwierigkeiten.

i-Pentan = 2-Methylbutan Sdp. 30° bis 32° C aus Isoamylen, Neohexan = 2-3-Dimethylbutan Sdp. 58° bis 59° C und *n*-Heptan Sdp. 97° bis 98° C stellte uns in dankenswerter Weise die I. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen zur Verfügung. Raman-Untersuchungen von Herrn Prof. Dr. Goubeau am Chemischen Institut der Universität in Göttingen, für dessen Mühe an dieser Stelle nochmals herzlich gedankt sei, ergaben folgende Zusammensetzung:

i-Pentan enthält	81%	*i*-Pentan,
	19%	*n*-Pentan ± 2%.
Neohexan enthält	86%	2,3-Dimethylbutan,
	14%	2-Methylpentan ± 5%.

In letzterem Falle ist der Fehler verhältnismäßig groß, weil Eichkurven fehlen.

Auf eine Untersuchung von *n*-Heptan wurde verzichtet, da sich die spezifische Wärme ohnehin nur noch ungenau bestimmen ließ (Fehler bis 3%), weil der Siedepunkt für die Apparatur in ihrem gegenwärtigen Zustand schon zu hoch war.

[1]) Für die Molwärme der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade des flüssigen CCl_4 hatte G. Damköhler (Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 439) oberhalb 100° C entgegen der theoretischen Erwartung einen schwachen Temperaturanstieg gefunden, wobei aber bei der Ausrechnung die Anharmonizitätskorrektion nicht berücksichtigt war. Setzt man nun für diese den obigen Betrag von 1 cal bei 180° C an, so verschwindet die Temperaturzunahme des erwähnten Anteils der Molwärme.

n-Pentan Sdp. 36·2° C und *n*-Hexan Sdp. 68·5° bis 68·8° C stellte uns das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohleforschung in Mülheim/Ruhr freundlichst zur Verfügung[1]). Die Substanzen sind von außerordentlichem Reinheitsgrad, wie die scharfen Siedepunkte beweisen.

b) Vergleich mit früheren Messungen. Für einen Vergleich mit unseren Ergebnissen steht nur eine sehr geringe Zahl von Beobachtungen anderer Autoren zur Verfügung. In erster Linie ist die bereits erwähnte Arbeit von Bennewitz und Rossner zu nennen[2]). Die dort erhaltenen C_p-Werte sind erheblich niedriger, und zwar ist die Abweichung um so größer, je größer C_p wird[3]).

Tabelle 9. C_p von Paraffinen bei 450° K.

Substanz	C_p (exp.)	C_p (Benzol)	Fehler (%)
Benzol	30·45	29·96	1·7
n-Pentan	41·00	37·76	8
n-Hexan	48·57	43·02	11
n-Heptan	57·73	49·93	13

Für uns besteht, wie erwähnt, kein Anlaß, unsere Messungen als durch einen systematischen Fehler entstellt anzusehen[4]). Dagegen scheint uns die Grundlage der Messungen von Bennewitz und Rossner nicht ausreichend gesichert zu sein, da einerseits die als Bezugswert benutzte Molwärme des Benzols bei 410° zweifelhaft ist, vor allem aber, weil der Heizwiderstand H_1 (loc. cit., S. 134), dessen Größe für die Auswertung von entscheidender Bedeutung ist, nicht einwandfrei ermittelt werden konnte. Ein Gesamtfehler von der Größenordnung 6 bis 10% dürfte hier durchaus im Bereich der Möglichkeit liegen[5]).

Im übrigen scheinen bisher nur noch C_p-Messungen an *n*-Pentan vorzuliegen, die von Sage, Webster und Lacey[6]) ausgeführt wurden,

[1]) Wir sind insbesondere Herrn Dr. Koch für sein Entgegenkommen zu großem Dank verpflichtet. [2]) Bennewitz und Rossner, loc. cit. [3]) Die Messungen von Bennewitz und Rossner wurden bei 410° K ausgeführt, doch kann die Umrechnung auf 450° K keinen größeren Fehler als höchstens 0·5 cal mit sich bringen. [4]) Nur das an Heptan erhaltene Ergebnis ist, wie erwähnt, unsicher und wahrscheinlich um etwa 1 cal zu hoch. [5]) Auffallend bei der Arbeit von Bennewitz und Rossner erscheint übrigens der Umstand, daß in ihr keine Messung an Äthyläther mitgeteilt wird, obgleich dieser Stoff sich als Bezugssubstanz besser geeignet hätte als Benzol, da seine Molwärme höher ist und da die bisherigen Messungsergebnisse im ganzen nicht unsicherer sind. [6]) B. H. Sage, D. C. Webster und W. N. Lacey, Ind. Engng. Chem. **29** (1937) 1309.

und die bis etwa 155° C hinaufreichen. Auffallend ist bei diesen Ergebnissen ein ungewöhnlich kleiner Temperaturkoeffizient der Molwärme. Extrapoliert man daher die Zahlen auf unsere niedrigste Meßtemperatur (450° K), so ergibt sich ein noch etwas kleinerer C_p-Wert (36·3 cal/Mol) als bei BENNEWITZ und ROSSNER. Es kann aber wohl kein Zweifel bestehen, daß die geringe (auch bei niedrigeren Kohlenwasserstoffen von SAGE, WEBSTER und LACEY gefundene) Temperaturabhängigkeit der C_p-Werte auf einem systematischen, mit steigender Temperatur stark zunehmenden Fehler beruht.

c) Theoretische Berechnung der Molwärme von Paraffinen nach PITZER[1]). Im Anschluß an einige Versuche einer näherungsweisen statistischen Berechnung der calorischen Eigenschaften[2]) höherer Kohlenwasserstoffe wurde, wie bereits erwähnt, erstmalig von PITZER ein Schema aufgestellt, mit welchem sich eine solche Berechnung vollständig durchführen läßt. Im Hinblick auf die Bedeutung dieser Untersuchung halten wir es nicht für überflüssig, hier die Art, wie die Berechnung durchgeführt wurde, kurz wiederzugeben.

PITZER ermittelt in Analogie zur Bestimmung der Normalschwingungen bei festen Körpern die Normalschwingungen zunächst für unendlich lange Kohlenstoffketten. Für die spezifische Wärme C_{p_0} bei konstantem Druck und unendlicher Verdünnung kommt er zu folgendem Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned} C_{p_0} = 4\,R + n_1\,(C - C_{\mathrm{val}}) + n_2\,(C - C_{\mathrm{Knick}}) + n_3\,(\mathrm{I\text{-}Rot}) \\ + n_4\,(CH_3) + n_5\,(CH_2) + n_6\,(CH) + C_{\mathrm{ster}}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die Terme in Klammern bedeuten:

$(C - C_{\mathrm{val}})$ = Valenzschwingung zweier Kohlenstoffatome.
$(C - C_{\mathrm{Knick}})$ = Knickschwingung.
(I-Rot) = innere Rotation abzüglich des Beitrages der endständigen CH_3-Gruppen.
(CH_3) = Anteil dieser Gruppen einschließlich innerer Rotation.
(CH_2), (CH) = Anteil dieser Gruppen.

C_{ster} ist ein Anteil, der angeblich durch Abstoßungskräfte innerhalb der Molekel zustande kommt, und der darauf beruht, daß die CH_2- bzw. CH_3-Gruppen sich gegenseitig ein wenig abstoßen, also auf eine möglichst gestreckte Gestalt der Molekel hinwirken[3]). Jedes Kohlenstoffatom kann dem benachbarten C-Atom gegenüber drei verschiedene Stellungen einnehmen, die durch Potentialschwellen voneinander getrennt sind. Es sind dann, wenn man die endständigen Gruppen nicht mit berücksichtigt, 3^{N-3} (N = Zahl der C-Atome) Konfigurationen in der

[1]) K. S. PITZER, J. chem. Physics 8 (1940) 711. [2]) KIRKWOOD, J. chem. Physics 7 (1939) 506. THOMAS und WHITECOMB, Physic. Rev. 56 (1939) 383. BARIOL, J. Physique Radium 10 (1939) 215. [3]) Die Temperaturabhängigkeit des entsprechenden Anteils der inneren Energie kommt durch den BOLTZMANNschen e-Satz zustande.

Molekel möglich. Diese sind aber infolge verschieden großer inneratomarer Kräfte, die bei den verschiedenen Konfigurationen auftreten, nicht gleich wahrscheinlich.

Die PITZERsche Berechnung des Anteils C_{ster} ist indessen durchaus problematisch, da ja gegenwärtig noch nicht einmal die Frage endgültig entschieden ist, ob sich die Radikale innerhalb eines Kohlenwasserstoffes gegenseitig anziehen oder abstoßen. Noch zweifelhafter sind die von PITZER für C_{ster} abgeschätzten Energiebeträge. Wahrscheinlich sind sie zu hoch.

Die Faktoren n in Gleichung (11) bedeuten ganze Zahlen, die angeben, wie oft der betreffende Anteil zu nehmen ist. Für gerade Ketten ergibt sich:

$$n_1 = N-1;\ n_2 = N-2;\ n_3 = N-3;\ n_4 = 2;\ n_5 = N-2.$$

Zur Berechnung der einzelnen Terme sind folgende Ansätze gemacht:

$(C - C_{val}) = \mathrm{P}\ (h\nu_1/kT)$, $\tilde{\nu}_1 = 1000\ \mathrm{cm}^{-1}$, P = PLANCKsche Funktion.

$(C - C_{Knick}) = R - (R/12)\,(h\nu_2/kT)^2 = R - 28400/T^2$ für $T > 250°$ K und $\tilde{\nu}_2 = 290\ \mathrm{cm}^{-1}$.

(I-Rot) $= C\ (V_0/RT,\ n^2/VI = 0)$, $V_0 = 3600$ cal. C ist die Funktion für gehemmte innere Rotation, berechnet und tabelliert von PITZER[1]).

$(CH_3) = \sum \mathrm{P}\ (h\nu_i/kT) + C\ (V_0/RT)$.
$\tilde{\nu}_i$: 3000 (3); 1400 (3); 1000 (2) cm^{-1}.

$(CH_2), (CH) = \sum \mathrm{P}\ (h\nu_i/kT)$.
$\tilde{\nu}_{i\,CH_2}$: 3000 (2); 1400 (2); 1000 (2) cm^{-1}.
$\tilde{\nu}_{i\,CH}$: 3000 (1); 1200 (2) cm^{-1}.

Tabelle 9 gibt zunächst die Ergebnisse für einige Häufigkeitszahlen n_i der von uns untersuchten Paraffine wieder. Tabelle 10

Tabelle 10. Häufigkeitszahlen der n.

Substanz	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6
n-Pentan	4	3	2	2	3	0
n-Hexan	5	4	3	2	4	0
n-Heptan	6	5	4	2	5	0
i-Pentan	4	4	1	3	1	1
Neohexan	5	6	1	4	0	2

Tabelle 11. Paraffine, C_p berechnet und experimentell.

1 Substanz	2 C_{p_0}	3 $C_{ster.}$	4 $C_{p_1} - C_{p_0}$	5 3 + 4	6 C_{p_1} (ber.)	7 C_p (exp.)	8 T° K
n-Pentan	41·04	0·63	0·20	0·5	41·5	41·0	450
n-Hexan	48·89	0·92	0·29	0·7	49·6	48·6	450
n-Heptan	56·74	0·96	0·36	0·9	57·6	57·7	450
i-Pentan	41·75	0·45	0·19	0·3	42·0	40·1	450
Neohexan	50·50	1·19	0·3	0·6	50·9	48·6	450
n-Pentan	49·31	0·15	0·08	0·1	49·4	48·7	575
n-Hexan	58·70	0·34	0·13	0·2	58·9	57·8	575

[1]) PITZER, J. chem. Physics **5** (1937) 469, Tabelle 4, S. 471.

enthält die Endergebnisse für C_p. In der zweiten Spalte finden sich die C_{p_0}-Werte (bei $p = 0$ Atm.) ohne den Anteil C_{ster}. Letzterer ist in Spalte 3 angegeben, während Spalte 4 die Differenz $C_{p_1} - C_{p_0}$ enthält.

Da für Berechnung dieser Differenz genaue experimentelle Unterlagen fehlen, wurde der zweite Virialkoeffizient mittels einer von Wohl[1]) angegebenen Gleichung

$$B/V_k = 0{\cdot}740 - 0{\cdot}045\, T/T_k - 1{\cdot}50\, T_k/T - 0{\cdot}55\, (T_k/T)^{3{\cdot}27}$$

berechnet, welche nur eine Kenntnis des kritischen Volumens V_k und der kritischen Temperatur T_k bedarf. Angaben für diese Größen wurden den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommen unter Bevorzugung der von Young herrührenden Werte.

In Spalte 5 sind die Korrekturen der Spalten 3 und 4 zusammengefaßt. Die Werte sind aber nach unten abgerundet, da C_{ster} nach der Pitzerschen Berechnungsweise wahrscheinlich zu groß ist. Spalte 6 zeigt die Summe der Spalten 2 und 5. Ihr sind in der vorletzten Spalte die gemessenen Werte gegenübergestellt. Nicht berücksichtigt sind freilich die Anharmonizitätskorrektur und der Streckungseffekt[2]), da die für deren Berechnung erforderlichen Unterlagen noch zu unsicher sind. Man wird nur sagen können, daß dieser Effekt bei den normalen Kohlenwasserstoffen etwas größer sein wird als bei den verzweigten Ketten, da bei ersteren langsamere Frequenzen auftreten. Wir schätzen, daß die in Spalte 6 angegebenen Werte wegen dieser Korrekturen noch um 0·5 bis 1 cal zu erhöhen sein werden.

Trotzdem sind die gemessenen C_p-Werte durchweg niedriger als die berechneten[3]). Faßt man die Isoverbindungen ins Auge, so fällt es auf, daß die Abweichung offenbar wächst mit der Zahl der CH_3-Gruppen. Man wird hieraus den Schluß zu ziehen haben, daß die speziell für deren Berechnung angegebenen Parameter noch einer Änderung bedürfen. Von konkreten diesbezüglichen numerischen Vorschlägen möchten wir indessen Abstand nehmen, solange uns nicht ein reichhaltigeres Material zur Verfügung steht.

---

[1]) K. Wohl, Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 111. [2]) Soweit letzterer nicht teilweise bereits in C_{ster} enthalten ist. [3]) Mit Ausnahme des unsicheren Heptanwertes.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Die Ramanspektren der flüssigen und festen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Aluminiums.

Von

H. Gerding und **E. Smit.**

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 4. 6. 41.)

Die RAMAN-Spektren der flüssigen und der festen Phasen des Aluminiumchlorids, des Aluminiumbromids und des Aluminiumjodids werden mitgeteilt. Die Versuchstemperaturen betrugen für flüssiges Aluminiumchlorid 215°; festes Aluminiumchlorid 20°, 170° und 180°; flüssiges Aluminiumbromid 115°; flüssiges Aluminiumjodid 215°; festes Aluminiumbromid und festes Aluminiumjodid Zimmertemperatur.

Der Polarisationszustand der RAMAN-Linien des flüssigen Aluminiumchlorids wurde bestimmt. Es wurden dabei drei sicherlich polarisierte und vier (wahrscheinlich fünf) depolarisierte RAMAN-Linien gefunden. Die Analyse der verschiedenen Molekülmodelle von Einzel- und Doppelmolekülen des Aluminiumchlorids, die in chemischer Hinsicht nicht zu unwahrscheinlich sind, führt zu dem Schluß, daß ein Doppelmolekül Al_2Cl_6 der Symmetrie D_{2h} sich am besten an die Beobachtungen anschließt.

Aus theoretischen Erwägungen verdient ein Modell, wobei die Aluminiumatome tetraedrisch von vier Chloratomen umringt sind (die beiden Tetraeder haben eine gemeinsame Kante), den Vorzug über einem Modell, worin alle sechs Chloratome sich in derselben Ebene befinden.

Auf Grund des genannten Modells ist es gut möglich, die gefundenen RAMAN-Frequenzen den neun verschiedenen RAMAN-aktiven Normalschwingungen des Modells zuzuordnen.

Die große Analogie, die zwischen den Spektren der genannten drei flüssigen Aluminiumhalogenide besteht, führt für flüssiges Aluminiumbromid und Aluminiumjodid zu derselben Struktur der Doppelmoleküle in diesen Flüssigkeiten.

Die Übereinstimmung zwischen den RAMAN-Spektren des Aluminiumbromids und des Aluminiumjodids in ihren flüssigen und festen Phasen läßt es gerechtfertigt scheinen, auch für die festen Phasen dieser Substanzen dieselben Doppelmoleküle als Bausteine ihrer Molekülgitter zu betrachten.

Der Unterschied zwischen den RAMAN-Spektren des festen und des flüssigen Aluminiumchlorids ist bedeutend größer insofern, als die allgemeine Reihenfolge der RAMAN-Linien bezüglich der Intensitäten beim Übergang von der flüssigen Phase in die feste wohl ungeändert bleibt, die Frequenzen jedoch eine ziemlich große Erniedrigung erleiden. Insbesondere gilt dies für die niedrigeren Frequenzen des Spektrums, während die ziemlich breite Linie $\Delta\bar{\nu}$ 340 cm^{-1} der Flüssigkeit in zwei Linien aufgespalten wird. Es ist wahrscheinlich, daß die Struktur des Doppelmoleküls sich bei dem genannten Übergang nicht grundsätzlich ändert, daß jedoch die viel dichtere Packung in der festen Phase (das Molekularvolumen des festen

Aluminiumchlorids ist nach Biltz bedeutend kleiner als das der flüssigen Substanz), mit der damit verbundenen Zunahme der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Nachbarmolekülen, für diese Frequenzverschiebungen verantwortlich ist. Zwischen den Raman-Spektren des festen Aluminiumchlorids bei 170° oder 180° und Zimmertemperatur wurden keine Unterschiede gefunden.

Aus Dampfdichtemessungen an den gesättigten Dämpfen des Aluminiumchlorids, -bromids und -jodids ist schon längst bekannt, daß diese Verbindungen kurz oberhalb des Schmelzpunktes die doppelte Formel Al_2Cl_6 usw. besitzen[1]). Die Struktur dieser Moleküle im Dampf ist in letzter Zeit mit Hilfe von Elektronenbeugungsversuchen bestimmt worden[2]). Auch in verdünnten Lösungen von Aluminiumchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln treten ebenfalls Doppelmoleküle auf[3]). Aus einer kristallographischen Untersuchung von J. A. A. Ketelaar[4]) geht hervor, daß Aluminiumchlorid im festen Zustand ebenfalls als Doppelmolekül vorkommt. Dagegen schließen Biltz und Voigt[5]) aus Leitfähigkeitsmessungen am festen Aluminiumchlorid auf das Vorhandensein eines Ionenaggregats.

Es schien interessant, den Raman-Spektren der genannten Halogenide im flüssigen und festen Zustand eine Untersuchung zu widmen, zumal das Studium des Raman-Spektrums eine der wenigen Möglichkeiten bietet, eine genauere Aussage über die Struktur der in der Flüssigkeit vorhandenen Moleküle zu machen. Auch im Zusammenhang mit dem Studium der Struktur der Additionsverbindungen, die Aluminiumchlorid mit verschiedenen anorganischen und organischen Verbindungen bildet — ein Studium, mit dem wir bereits einen Anfang gemacht haben, und das uns für die Erklärung des Mechanismus der Friedel-Craftsschen Synthese von Wichtigkeit zu sein scheint —, ist es notwendig, das Schwingungsspektrum, jedenfalls des Aluminiumchlorids, genau kennenzulernen.

In der Literatur findet man nur einige wenige Angaben über Raman-Effektuntersuchungen an den genannten Halogeniden, nämlich nur für Aluminiumchlorid, das im festen Zustand und in einigen Lösungen von Hibben[6]) untersucht worden ist.

In wässeriger Lösung wurden die verschobenen Frequenzen 348, 514 und 808 cm^{-1} gefunden, während für das feste Aluminiumchlorid

[1]) Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, III. Bd., 1. Abt., S. 73. [2]) K. J. Palmer und N. Elliott, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1852. [3]) Abegg, loc. cit., S. 73ff. [4]) J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr. **90** (1935) 237. [5]) W. Biltz und A. Voigt, Z. anorg. allg. Chem. **126** (1923) 39. [6]) J. H. Hibben, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **18** (1932) 532.

die RAMAN-Frequenzen $\Delta\tilde{\nu}$ 514 und 808 cm^{-1} von ihm angegeben werden. Hierzu sei erstens bemerkt, daß der Molekularzustand des Aluminiumchlorids in wässeriger Lösung schlecht definiert erscheint, während aus den beiden im festen Zustand gefundenen Verschiebungen nichts über die Struktur der Verbindung in dieser Phase abzuleiten ist. Außerdem ist das hygroskopische Aluminiumchlorid im festen Zustand, wenn man nicht im Vakuum arbeitet, schwer unverändert zu erhalten.

Herstellung der Substanzen.

a) Aluminiumchlorid. Im Prinzip geschah die Herstellung in derselben Weise bei A. SMITS und J. L. MEYERING[1]). Nur wurde, um dem Entstehen eines grauen Präparates durch Mitführung von feinverteiltem Aluminiumstaub vor-

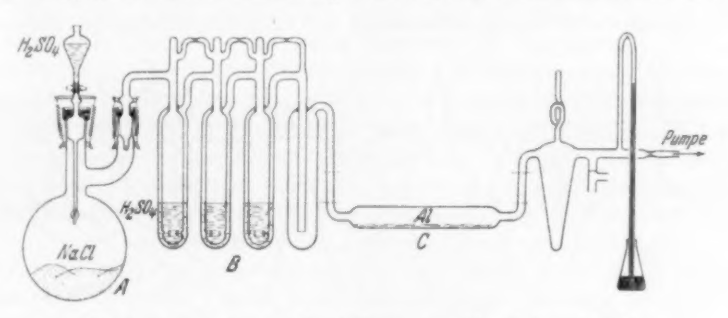


Abb. 1. Apparat zur Herstellung des Aluminiumchlorids.

zubeugen, das Aluminium[2]), über das die in *A* entwickelte und in *B* gereinigte Salzsäure geführt wird, im Supremaxrohr *C* (Abb. 1) geschmolzen[3]). Es empfiehlt sich, den Apparat zu Anfang des Experimentes zu evakuieren, so daß die Herstellung des Chlorids und die nachfolgende Sublimation in einer luftfreien Atmosphäre stattfinden. Das erhaltene, schon farblose Präparat wurde noch einige Male im Hochvakuum sublimiert und schließlich durch Destillation der flüssigen Substanz in das RAMAN-Rohr *A* (Abb. 2) übergeführt.

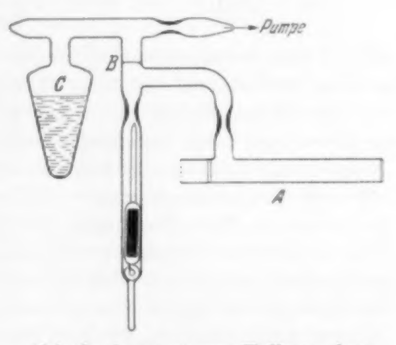


Abb. 2. Apparat zur Füllung der RAMAN-Röhre.

[1]) A. SMITS und J. L. MEYERING, Z. physik. Chem. (B) **41** (1939) 98. J. L. MEYERING, Diss. Amsterdam 1935. [2]) Ein sehr gutes, eisenfreies Präparat von der „Société An. l'Aluminium français" (99·99% *Al*). [3]) Das Supremaxrohr ist mittels Verbindungsrohren aus Siborglas mit dem anderen Teil des Apparates, der aus Jenaglas besteht, verbunden.

Die Abmessungen des RAMAN-Rohres (Abb. 2) betrugen im allgemeinen 12 cm Länge bei 9 mm Innendurchmesser. Das senkrechte Rohr des Aufnahmeapparates hat das doppelte Volumen des eigentlichen RAMAN-Rohres, weil die Volumenzunahme beim Übergang des festen Aluminiumchlorids in das flüssige sehr groß ist (das Volumen wird beinahe doppelt so groß) und es schwierig ist, gerade die benötigte Menge der festen Substanz in das RAMAN-Rohr einzuführen[1]).

b) Aluminiumbromid. Ein bräunlich gefärbtes Präparat von Kahlbaum wurde in einem evakuierten Apparat — mit einem mit flüssiger Luft gekühlten Rohr versehen — geschmolzen und nachher destilliert. Die braunen Dämpfe wurden in einer Gasfalle kondensiert und das Bromid in ein anderes Gefäß überdestilliert, wobei ein schwarzer Rückstand im ursprünglichen Vorratsgefäß zurückbleibt. Das RAMAN-Rohr (vgl. Abb. 2) wurde durch Übergießen der Flüssigkeit in das Rohr gefüllt.

c) Aluminiumjodid. Einer Vorschrift von GUSTAVSON[2]) folgend, wurde diese Substanz durch direkte Einwirkung der Elemente aufeinander hergestellt.

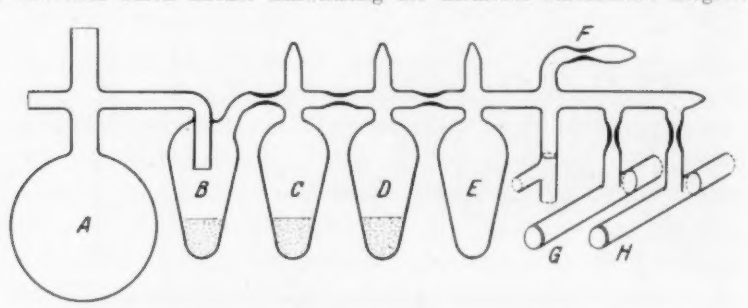


Abb. 3. Apparat zur Herstellung und Reinigung des Aluminiumjodids.

Die in Abb. 3 angegebene Apparatur erwies sich als sehr bequem bei der Herstellung der Substanz und beim Füllen des RAMAN-Rohres.

Im offenen Kolben A — Abb. 3 — befinden sich 30 g Aluminiumfeilspäne, zu denen man unter ständigem Durchleiten eines Stickstoffstromes die berechnete Menge Jod (resublimatum) in kleinen Quantitäten fügt. Die Reaktion wird durch schwache Erhitzung eingeleitet und verläuft dann schnell weiter unter Feuererscheinungen. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Jod, das sich im oberen Teil des Kolbens A angesammelt hat, durch Erhitzen entfernt, der Kolben zugeschmolzen und die zurückbleibende flüssige Masse — die noch J_2 enthält — in das Gefäß B, das etwas Aluminium enthält, übergegossen. A wird nun von dem Apparat abgeschmolzen, der Rest des Apparates bei F evakuiert und die Masse in B schwach erhitzt, wobei überschüssiges Jod Gelegenheit findet, mit dem

[1]) Wir fanden bei der durch Destillation in das RAMAN-Rohr übergeführten Substanz keine Schwierigkeit bezüglich des Aufschmelzens der festen Masse, während MEYERING (loc. cit., S. 16) angibt, daß das durch Sublimation in ein Rohr übergeführte Aluminiumchlorid sich dermaßen an der Wand festsetzt, daß beim Erhitzen öfters ein Zerreißen des Glasrohres stattfindet.

[2]) G. GUSTAVSON, Liebigs Ann. Chem. **172** (1874) 173. J. prakt. Chem. (2) **63** (1901) 110.

Aluminium zu reagieren. Die Masse wird nachher in *C* — das ebenfalls etwas *Al* enthält — überdestilliert, *B* abgeschmolzen usw. Nach Wiederholung dieser Vorgänge erhält man schließlich in dem leeren Gefäß *E* farbloses, reines Aluminiumjodid, das im flüssigen Zustand wasserhell ist. Die RAMAN-Röhren *G* und *H* werden durch Übergießen der Flüssigkeit aus *E* gefüllt.

Technik der RAMAN-Aufnahmen.

Die drei genannten Halogenide wurden zuerst im flüssigen Zustand aufgenommen. Die beschriebenen RAMAN-Röhren befinden sich dabei in einer sehr einfachen Erhitzungseinrichtung, die aus einem aus Blech angefertigten Luftbad besteht, das mit einer seitlichen Öffnung von 12 × 1 cm zur Einstrahlung des Primärlichtes versehen ist, und das ein gewöhnliches elektrisches Heizungselement enthält, das die gewünschte Temperatur des „Ofens" regelt[1]).

Das RAMAN-Rohr befindet sich dabei einige Zentimeter oberhalb der Erhitzungsspirale. Das Licht einer Quecksilberlampe von GALLOIS wird mittels einer Kondensorlinse in das RAMAN-Rohr abgebildet. Die Aufnahmen geschahen mit dem Dreiprismenspektrographen von Zeiß, mit der Kamera mittlerer Dispersion[2]).

a) Aluminiumchlorid. Schmelzpunkt unter dem Dampfdruck 192·6°[3]), Erhitzungstemperatur ungefähr 215° (Dampfdruck ± 4 Atm.)[3]). Um starke Blasenbildung in der Flüssigkeit zu vermeiden, wurde das senkrechte Rohr des RAMAN-Apparates von einem kleinen elektrischen Ofen umgeben, der dieses Rohr auf eine etwas über der des Horizontalrohres liegenden Temperatur erhitzt (vgl. Abb. 2) und der mit der ersten Erhitzungsspirale in Serie geschaltet ist. Mit dem von uns hergestellten Präparat wurden keine Schwierigkeiten gefunden bezüglich einer Einwirkung der Substanz auf die Wand des Glasrohres[4]).

Als RAMAN-Verschiebungen wurden die gegenüber den starken violetten, blauen und grünen Linien des Quecksilberspektrums erregten angesetzt.

b) Aluminiumbromid. Schmelzpunkt 97·5°, Erhitzungstemperatur 115°. Der oben beschriebene Heizungsapparat wurde wiederum benutzt. Die Substanz ist im festen Zustand farblos, im flüssigen Zustand ist sie sehr schwach gelb gefärbt. Es wurde mit und ohne Natriumnitritfilter beobachtet. Von den violetten, blauen und grünen Linien des Quecksilbers erregte RAMAN-Linien wurden gefunden.

c) Aluminiumjodid. Schmelzpunkt 191°, Erhitzungstemperatur 215°. Erhitzung wie oben beschrieben. Das ursprüngliche Präparat war farblos. Bestrahlung mit dem Licht einer Quecksilberlampe — bei eingeschalteter $NaNO_2$-Filterlösung — gibt bei der genannten hohen Temperatur eine Gelbfärbung der Flüssigkeit, so daß die blaue Linie 4358 schließlich stark absorbiert wird. Es wurde bei längeren Aufnahmen so verfahren, daß die Substanz nach 20stündiger Bestrahlung erneuert wurde. RAMAN-Linien, durch *e* und *c* verschoben, wurden auf diese Weise wahrgenommen[5]).

---

[1]) Für weitere Einzelheiten vgl. die Dissertation von E. SMIT, Amsterdam 1941. [2]) Wir verwendeten Perutz-Persenso-Platten. [3]) MEYERING, loc. cit., S. 26. [4]) Ein käufliches, nicht ganz trockenes Präparat zeigte eine starke Einwirkung auf die Glaswand. [5]) Die Wellenlängen der RAMAN-Linien wurden in allen Fällen mit Hilfe des Vergleichsspektrums eines Eisenbogens abgeleitet.

Die im Mittel gefundenen Raman-Verschiebungen für die genannten Halogenide im flüssigen Zustand sind in Tabelle 1 vereinigt.

Tabelle 1. Raman-Verschiebungen der flüssigen Aluminiumhalogenide.

Aluminiumchlorid			Aluminiumbromid			Aluminiumjodid		
$\Delta\tilde{\nu}$	Intensität[1]	Verschoben durch	$\Delta\tilde{\nu}$	Intensität	Verschoben durch	$\Delta\tilde{\nu}$	Intensität	Verschoben durch
112	6 z. b.	$\pm k, +e, \pm c, -b$	73	6 b.	$\pm k, e, \pm c, -b$	53	6 z. b.	$e, \pm c$
164	3 z. s.	$-k, \pm e, c$	112	3 s.	$\pm k, e, \pm c$	—	—	—
217	5 z. s.	$\pm k, \pm e, c$	140	5 z. b.	$\pm k, \pm e, \pm c$	94	6 z. b.	$e, \pm c$
284	2 z. b.	$-k, \pm e, c$	176	2 z. s.	$\pm e,$	—	—	—
340	10 z. b.	$\pm k, \pm e, c$	294	10 z. s.	$\pm k, \pm e, \pm c$	146	10 b.	$\pm e, \pm c$
			221	0—1 s.	e			
438	0—1 z. b.	e	291	0—1 z. b.	e	195	0—1 z. b.	$\pm e, c$
506	3 b.	$k, \pm e, c$	407	2—3 b.	$\pm e, c$	344	2—3 b.	$\pm e, c$
606	2—3 b.	$k, \pm e, c$	491	3 z. b.	$k, \pm e, c$	406	3 b.	$\pm e, \pm c$

Polarisationsmessungen.

Zur Bestimmung der Struktur, die dem Aluminiumchlorid usw. im flüssigen Zustand zukommt, sind Polarisationsmessungen unbedingt notwendig. Diese stoßen im vorliegenden Fall jedoch auf folgende Schwierigkeiten:

a) Hoher Schmelzpunkt der genannten Substanzen, so daß eine besondere Vorrichtung notwendig wird zur Erhaltung der für die Untersuchung benötigten Temperatur.

b) Hoher Dampfdruck der Flüssigkeit im Fall des Aluminiumchlorids, so daß nur mit speziellen Röhren gearbeitet werden kann.

c) Ziemlich kleiner Wert der Frequenzverschiebungen beim Aluminiumchlorid. Beim Aluminiumbromid und -jodid liegen verschiedene Raman-Linien schon sehr nahe der primären Erregerlinie.

d) Photochemische Zersetzung des Jodids auch bei Bestrahlung mit blauem Licht; Einwirkung des flüssigen Bromids auf die Glaswand bei längerer Dauer der Beleuchtung.

Ein Blick auf die Tabelle 1 zeigt aber unzweifelhaft, daß eine deutliche Übereinstimmung zwischen den Raman-Spektren der obengenannten Halogenide im flüssigen Zustand besteht. Wir haben uns deshalb und in Zusammenhang mit den erwähnten experimentellen

[1]) z. b. bedeutet „ziemlich breit"; z. s. „ziemlich scharf"; b. breit; s. scharf.

Schwierigkeiten auf Polarisationsmessungen am flüssigen Chlorid beschränkt.

Die Messungen wurden mit der schon früher beschriebenen Apparatur[1]) ausgeführt[2]). Mit Rücksicht auf die genannten Schwierigkeiten wurde nicht mit einem RAMAN-Rohr mit zwei planparallelen Endplatten, das sich in einer Küvette befindet, gearbeitet, sondern mit einem Rohr (12×2 cm), daß an der Vorderseite flach geblasen ist. Wir bevorzugten dabei den Weg, das Licht einer Biosollampe mit Hilfe eines mit Praseodymnitratlösung gefüllten[3]), durch Wasser gekühlten Rohres von 5 cm Innenweite in die geschmolzene Substanz abzubilden. Es entsteht hierdurch ein Fehler im ϱ-Wert durch die Konvergenz des Lichtes[4]). Ein weiterer kleiner Fehler in der gemessenen Polarisation entsteht durch die nicht völlige Spannungsfreiheit der Endplatte des RAMAN-Rohres. Es wurde eine Anzahl Aufnahmen mit verschiedener Beleuchtungszeit genommen, um sowohl den Depolarisationsgrad der stärkeren Linien (kürzere Aufnahmezeiten) wie denjenigen der schwächeren Linien (in Aufnahmen von längerer Dauer der Beleuchtung) festzulegen. Die Genauigkeit der ϱ-Messungen ist für die schwachen Linien am niedrigsten wegen zunehmender Intensität der kontinuierlichen Schwärzung der Platte.

Die ϱ-Werte wurden im allgemeinen aus Messungen an den durch 4358 und 5460·7 rotverschobenen RAMAN-Linien abgeleitet.

Nur für die RAMAN-Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 112 cm^{-1} stößt man dabei auf die Schwierigkeit, daß diese Linie sich in der kontinuierlichen Verbreiterung der genannten primären Linien, die sich nach der langwelligen Seite des Spektrums ausstreckt, befindet. Die Genauigkeit der Bestimmung des Depolarisationsgrades dieser Linie wird damit stark herabgesetzt. Glücklicherweise ist es möglich, für die mit der Frequenz 112 cm^{-1} übereinstimmende RAMAN-Linien, die sich an der kurzwelligen Seite der primären Linien 4046 und 5460 befinden, den ϱ-Wert ungefähr zu bestimmen. Das wahrscheinlichste Ergebnis ist, daß die Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 112 depolarisiert ist. Es ist nicht gelungen, für die sehr schwache Linie 438 den Depolarisationsgrad genau zu erhalten. Die beiden Komponenten der Linie 438 cm^{-1} sind auf den Aufnahmen deutlich zu erkennen. Die kontinuierliche Schwärzung der Platte ist

[1]) W. J. NIJVELD und H. GERDING, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **59** (1940) 1198.
[2]) Diese wurde in Zusammenarbeit mit Herrn R. WESTRIK, chem. drs., wieder aufgebaut. [3]) Diese Lösung enthielt 160 g des Salzes pro Liter. [4]) Vgl. dazu W. J. NIJVELD, Diss. Amsterdam, S. 104.

für beide Aufnahmen von ungefähr derselben Stärke. Die visuell abgeschätzten Intensitäten der π- und σ-Komponenten liegen dabei nur wenig auseinander. Es ist aber nicht möglich, auf Grund visueller Wahrnehmungen — auch nicht in diesem günstigen Fall — mit genügender Sicherheit den Schluß zu ziehen, daß ϱ gleich 6/7 ist, obwohl feststeht, daß ϱ sich nicht beträchtlich von 6/7 unterscheidet.

Die endgültigen Resultate sind in Tabelle 2 vereinigt.

Tabelle 2. ϱ-Werte für Aluminiumchlorid.

$\Delta\tilde{\nu}$	ϱ	*p* oder *dp*
112	6/7	*dp*
164	0·8	*dp*
217	0·6	*p*
284	0·84	*dp*
340	0·2	*p*
438	—	*dp*?
506	0·3	*p*
606	0·83	*dp*

Wir können zusammenfassend also sagen, daß drei der Raman-Frequenzen unzweifelhaft zu polarisierten Raman-Linien Veranlassung geben ($\Delta\tilde{\nu}$ 217, 340 und 506 cm^{-1}), während die Linien $\Delta\tilde{\nu}$ 112, 164, 284 und 606 cm^{-1} wohl als depolarisiert zu betrachten sind. Der ϱ-Wert für die Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 438 cm^{-1} bleibt unsicher, obwohl es nicht unmöglich ist, daß ϱ für diese Linie ebenfalls 6/7 ist[1]). Wir würden dann also drei polarisierte und fünf depolarisierte Raman-Linien in dem Fall des Aluminiumchlorids als Endergebnis bekommen.

Struktur des streuenden Moleküls.

In Anlehnung an die im vorgehenden besprochenen Resultate ist nun die Frage zu untersuchen, welche Formel und Struktur dem Aluminiumchlorid in der flüssigen Phase zukommt.

Bedenken wir, daß dem Einzelmolekül $AlCl_3$ höchstens sechs Normalschwingungen zukommen, die sich im Fall der wahrscheinlichsten Struktur — das ebene symmetrische Modell der Symmetrie D_{3h}[2]) — zu drei Raman-aktiven Schwingungen reduzieren, während ein pyramidales Modell nur vier Raman-aktive Schwingungen

[1]) Die polarisierten Raman-Linien, die ja mit symmetrischen Schwingungen zusammenhängen, sind im allgemeinen bedeutend intensiver als die depolarisierten Raman-Linien, die sich auf antisymmetrische (oder entartete) Schwingungen beziehen. [2]) Das vieratomige Aluminiumchlorid $AlCl_3$ hat 24 Valenzelektronen, so daß alle aufbauenden Atome eine edelgasartige Elektronenkonfiguration besitzen.

liefert, so können wir wohl mit Sicherheit schließen, daß im flüssigen Aluminiumchlorid unzweifelhaft verwickeltere Moleküle anwesend sein müssen. In erster Linie kommen dann Doppelmoleküle in Betracht, wobei sich noch eine ganze Reihe von Möglichkeiten bietet, die wir im folgenden einer Analyse unterwerfen werden. Es erübrigt sich dabei, die möglichen Modelle auf Grund von Valenzbetrachtungen in drei Gruppen einzuteilen, denen jedoch a priori nicht dieselbe Wahrscheinlichkeit zukommt.

A. Man könnte sich die Bindung zwischen zwei $AlCl_3$-Molekülen in der Weise zustande gekommen denken, daß die beiden Aluminiumatome sich dabei stark nähern (Abb. 4). Die Bindung würde in diesem Fall von den Wechselwirkungen zwischen den beiden Aluminiumatomen und den Chloratomen des anderen $AlCl_3$-Moleküls besorgt werden, da dem Aluminiumatom in $AlCl_3$ keine weiteren Valenzelektronen zur Verfügung stehen[1]). Obwohl vom Standpunkt der Stabilität betrachtet dieser Fall wenig Wahrscheinlichkeit zu besitzen scheint[2]), so seien doch einige sich hierauf beziehende Modelle hier untersucht.

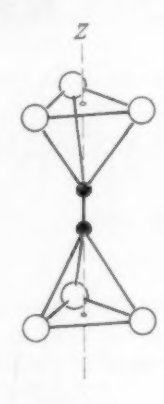


Abb. 4. Doppelmolekül Al_2Cl_6 der Symmetrie D_{3h} (A 1).

1. Symmetrisches, gestrecktes Modell, wobei die Chloratome in den beiden Molekülhälften einander gegenüberstehen. Symmetrie D_{3h}. Neun Raman-aktive Schwingungen, die sich in drei polarisierte und sechs depolarisierte (doppelt entartete) Schwingungen aufteilen.

2. Die beiden Pyramiden des Modells 1 sind 60° in bezug auf einander gedreht. Das Molekül hat ein Symmetriezentrum. Symmetrie $D_{3d} = S_{6u}$. Es sind drei polarisierte und drei depolarisierte Schwingungen im Raman-Effekt aktiv.

3. Die beiden Pyramiden sind um einen willkürlichen Winkel gegeneinander gedreht. Punktgruppe C_3. Raman-Effekt: 6 p und 6 dp Raman-Linien.

---

[1]) Jedes Aluminiumatom hat seine Valenzelektronen je an die drei Chloratome abgegeben, obwohl hier natürlich keine extrem heteropolare Bindung vorliegt.

[2]) Außerdem geht aus dem von Ketelaar für die feste Phase entworfenen Modell des Doppelmoleküls hervor, daß die Aluminiumatome sich einander bei dieser Weise von Bindungsbildung unwahrscheinlich dicht nähern müssen.

4. Wie Modell 1, das Molekül ist jedoch nicht mehr gestreckt. Man unterscheidet eine trans- und eine cis-Konfiguration.

4a. trans-Konfiguration. Symmetrie C_{1h}. RAMAN-Linien: 11 p und 7 dp.

4b. cis-Konfiguration. Symmetrie C_s. RAMAN-Linien: 6 p und 12 dp.

5. Wie Modell 2, das Molekül ist nicht mehr gestreckt. Man hat wiederum eine trans- und eine cis-Konfiguration.

5a. trans-Modell. Punktgruppe C_{2h}. RAMAN-Linien: 6 p, 3 dp.

5b. cis-Modell. Punktgruppe C_s. RAMAN-Linien: 11 p, 7 dp.

B. Man kann sich zweitens denken, daß die Bindung der beiden Aluminiumchloridmoleküle von zwei Chloratomen vermittelt wird (Abb. 5). Von jeder $AlCl_3$-Gruppe bildet ein Chloratom mit den beiden Aluminiumatomen eine Art von Viererring Al_2Cl_2. Die starken Kräfte, die zwischen den mehrfach geladenen Aluminiumatomen und diesen beiden Chloratomen herrschen[1]), genügen vollends, ein Doppelmolekül zu bilden, das auch bei höherer Temperatur und im Dampfzustand stabil ist. Auch hier sind wiederum einige Konfigurationen zu unterscheiden. Man kann sich z. B. eine ebene oder eine tetraedrische Umhüllung der Aluminiumatome durch die Chloratome denken. Die tetraedrische Umhüllung verdient dabei aus verschiedenen Gründen wohl stark den Vorzug. Diese Umhüllung ist erstens mit den Strahlen der zusammensetzenden Teile gut zu vereinbaren[2]), während es auch wahrscheinlich ist, daß die (drei) Bindungsrichtungen, die beim Einzelmolekül $AlCl_3$ in einer Ebene gelegen sind, sich bei Anlagerung eines zweiten Moleküls, unter Bildung einer vierten Bindung, räumlich tetraedrisch verteilen[3]). Wir werden hier jedoch allgemein die chemisch nicht zu unwahrscheinlichen Modelle untersuchen.

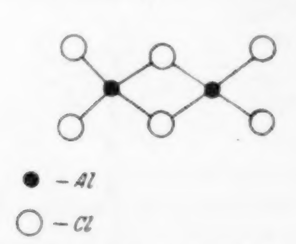


Abb. 5. Doppelmolekül Al_2Cl_6, wobei die Bindung von zwei Chlorteilchen vermittelt wird (Typ B).

---

[1]) Nach PAULING (The Nature of the Chemical Bond, S. 74) sind die Bindungen zwischen Aluminium und Chlor zu ungefähr 44% ionogen. [2]) Man hat es hier mit einem Zwischenzustand zwischen ionogener und kovalenter Bindung zu tun. Die wirklichen Teilchenstrahlen sind also schwierig anzugeben. Für extrem ionogene Bindung ist nur die tetraedrische Umhüllung passend möglich, während bei kovalenter Bindung auch die Umhüllung in einer Ebene, bei aneinander anschließenden Atomen, möglich ist. [3]) Vgl. das von PAULING (The Nature of

1. Ebenes Modell. Alle Chloratome befinden sich mit den beiden Aluminiumatomen in derselben Ebene. Symmetrie D_{2h}. Im RAMAN-Effekt würden in diesem Fall vier polarisierte und fünf depolarisierte RAMAN-Linien in Erscheinung treten.

2. Rhombisches Modell. Man hat hier eine tetraedrische Umhüllung der Al-Atome durch die Cl-Atome. Die Symmetrie ist ebenfalls D_{2h}. Im RAMAN-Effekt findet man dann vier polarisierte und fünf depolarisierte RAMAN-Linien wie beim Modell B 1.

Andere Modelle von niedrigerer Symmetrie sind auch im Fall B möglich, wenn man nämlich die beiden $AlCl_2$-Endgruppen sowohl im Fall 1 wie im Fall 2 aus ihrer Ebene herausbewegt. Es sind dabei dann noch trans- und cis-Konfigurationen zu betrachten.

3. Wie Modell 1, die $AlCl_2$-Gruppen befinden sich nicht in einer Ebene.

3a. trans-Konfiguration. Punktgruppe C_{2h}. RAMAN-Linien: 5 p, 4 dp.

3b. cis-Konfiguration. Punktgruppe C_{1h}. RAMAN-Linien: 6 p, 12 dp.

4. Wie Modell 2, die $AlCl_2$-Gruppen liegen nicht mehr in einer Ebene.

4a. trans-Konfiguration. Punktgruppe C_{2h}. RAMAN-Linien: 6 p, 3 dp.

4b. cis-Konfiguration. Punktgruppe C_{1h}. RAMAN-Linien: 6 p, 12 dp.

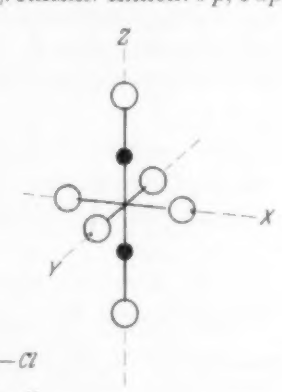


Abb. 6. Doppelmolekül Al_2Cl_6, wobei die Bindung von vier Chlorteilchen vermittelt wird (Typ C, Symmetrie D_{4h}).

C. Es bleibt noch die Möglichkeit zu erwähnen, daß vier Chloratome die Bindung zwischen den beiden Molekülhälften vermitteln. Diese würden sich also symmetrisch in einer Ebene zwischen den Aluminiumatomen anordnen (Abb. 6).

Das ganze Molekül besitzt dabei tetragonale Symmetrie (D_{4h}). Die 18 Normalschwingungen des Moleküls manifestieren sich im

the Chemical Bond, S. 88) für den Fall des Bortrichlorids Bemerkte. — Vgl. auch A. E. v. ARKEL, Moleculen en Kristallen, S. 69. — Die hier durchgeführte Berechnung trifft natürlich nur streng für extrem ionogene Bindung zu. Die vier Chloratome, die im Molekül Al_2Cl_6 ein Aluminiumatom umgeben, sind nicht gleichwertig, so daß ein nicht regelmäßiges Tetraeder sich ausbilden wird.

RAMAN-Spektrum als sieben RAMAN-aktive Schwingungen, wovon drei polarisiert und also vier depolarisiert sind.

Zur besseren Übersicht sind die im vorgehenden besprochenen Molekülmodelle mit ihrer Anzahl von polarisierten und depolarisierten RAMAN-Linien usw. in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Molekülmodell	Symmetrie	Anzahl der RAMAN-aktiven Schwingungen	Polarisiert	Depolarisiert
$AlCl_3$				
Eben	D_{3h}	3	1	2
Pyramidal	C_{3v}	4	2	2
Al_2Cl_6				
A 1	D_{3h}	9	3	6
2	D_{3d}	6	3	3
3	C_3	12	6	6
4a	C_{1h}	18	11	7
4b	C_s	18	6	12
5a	C_{2h}	9	6	3
5b	C_s	18	11	7
B 1	D_{2h}	9	4	5
2	D_{2h}	9	4	5
3a	C_{2h}	9	5	4
3b	C_{1h}	18	6	12
4a	C_{2h}	9	6	3
4b	C_{1h}	18	6	12
C	D_{4h}	7	3	4

Die Tabelle 3 gibt also das im RAMAN-Effekt zu erwartende Resultat für die aus chemischen Gründen nicht zu unwahrscheinlichen Modelle von Einzel- und Doppelmolekülen des Aluminiumchlorids. Im Prinzip wären nun auch noch höhere Polymere des $AlCl_3$ zu betrachten, wie sie durch Aneinanderlagerung von drei oder mehr Molekülen $AlCl_3$ zustande kommen könnten, in einer analogen Weise, wie dies z. B. beim SO_3 der Fall ist[1]). Die all- oder nicht ringförmig geschlossenen Polymeren hätten dann die folgende Struktur (Abb. 7).

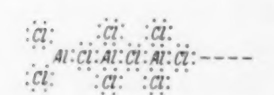


Abb. 7. Lineare Kettenmoleküle $(AlCl_3)_n$.

[1]) Vgl. z. B. H. GERDING, W. J. NIJVELD und G. J. MULLER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 193. H. GERDING und N. F. MOERMAN, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 216. H. GERDING und R. GERDING-KROON, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 794. H. GERDING und J. LECOMTE, Physica **6** (1939) 737. H. GERDING und W. J. NIJVELD, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **59** (1940) 1206.

Alle Atome besitzen dabei eine edelgasähnliche Struktur. Die Stabilität dieser Ketten ist im vorliegenden Fall als viel geringer anzunehmen als im Fall des Schwefeltrioxyds. In extrem heteropolarer Auffassung — was natürlich nur teilweise zutrifft — sind die aneinandergelagerten Moleküle durch ein Chloratom mit der Ladung -1, mit zwei Aluminiumatomen der Ladung $+3$ verbunden, während in einer analogen Schwefeltrioxydkette das doppelt geladene Sauerstoffatom sich zwischen zwei stark geladenen Schwefelatomen befindet, die bei heteropolarer Bindung je eine Ladung von sechs positiven Einheiten besitzen.

Bei teilweise heteropolarer Bindung, wie es in der Praxis der Fall ist, wird die Bindungsstärke in der Kette noch stark verringert, so daß die Stabilität insbesondere der genannten Aluminiumchloridkette stark herabgesetzt wird. Weil außerdem höhere lineare oder ringförmig geschlossene Polymere mit $n > 2$[1]) eine viel größere Anzahl von polarisierten und depolarisierten RAMAN-Linien geben als im Experiment beobachtet wurde, so erübrigt es sich, diesen Polymeren eine nähere Besprechung zu widmen[2]). Aus denselben Gründen, die lineare Ketten von mehreren Molekülen ausschließen, kann man schließen, daß eine Verkettung von zwei $AlCl_3$-Molekülen mittels z w e i e r Chloratome, die sich zwischen den Aluminiumatomen befinden (Fall B) eine größere Stabilität verursacht als die in der linearen Kette oder diejenige des Falles A.

Fall C scheint eine höhere Energie zu besitzen durch die Abstoßung der Chloratome untereinander, die sich bei vier dicht beieinander liegenden Chloratomen sehr stark bemerkbar macht.

Vergleicht man die Aussagen der Tabelle 3 mit den experimentellen Resultaten der Polarisationsmessungen, so ist eine große Anzahl von Modellen ohne weiteres auszuschließen. Nur diejenigen, die mindestens acht RAMAN-Linien liefern, wovon mehr als die Hälfte depolarisiert ist, kommen ernsthaft in Betracht. Es sind dies höchstens die Modelle A 1, B 1, B 2 und C.

Die Experimente lieferten sicherlich drei polarisierte und vier oder fünf depolarisierte RAMAN-Linien. Es ist nun auffallend, daß die deutlich polarisierte und intensive RAMAN-Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 340 des flüssigen

[1]) n = Anzahl der zusammensetzenden Moleküle. [2]) Es ist nicht ausgeschlossen, daß dergleichen höhere Polymere eine Rolle spielen, bei den von SMITS und MEYERING (Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 98) beobachteten gestörten festen Phasen von abnorm kleinem Dampfdruck.

Aluminiumchlorids ziemlich breit und unscharf ist, in stärkerem Maße, als dies im allgemeinen für eine symmetrische Schwingung wohl üblich ist. Wir fanden nun die überaus wichtige Tatsache, daß diese Linie sich in dem festen Zustand in eine niedrige, stärkere und in eine höhere, schwächere RAMAN-Linie aufspaltet! Wichtig ist es auch, daß die analoge Linie beim flüssigen Aluminiumbromid in zwei sehr nahe einander liegenden Linien aufgespalten ist (204 bzw. 221 cm^{-1}, vgl. die Tabelle 1), wobei die Linie mit der niedrigeren Frequenz wiederum die größere Intensität besitzt. Nehmen wir darum an, daß auch die Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 340 cm^{-1} des flüssigen Aluminiumchlorids aus zwei nahe zusammenfallenden Linien besteht, so haben wir bei dieser Substanz mit vier polarisierten und fünf depolarisierten Linien zu rechnen[1]. Dieses Resultat stimmt am besten überein mit den Modellen B 1 und B 2, den wir auch aus anderen Gründen den Vorzug gaben. Lediglich auf Grund von RAMAN-Effektmessungen ist zwischen den Modellen B 1 und B 2 keine Entscheidung zu treffen. Wie oben schon bemerkt, ist eine tetraedrische Umgebung der Aluminiumatome im Doppelmolekül aber viel wahrscheinlicher als eine ebene.

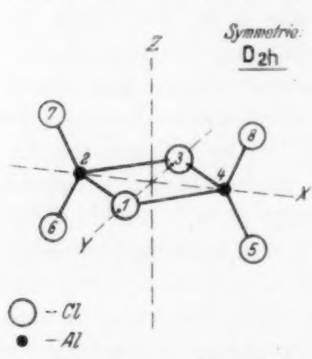


Abb. 8. Modell des Al_2Cl_6-Moleküls (Symmetrie D_{2h}), wie es nach den RAMAN-Effekt-Messungen in der Flüssigkeit anwesend ist.

Wir werden darum im folgenden die Zuordnung der gefundenen RAMAN-Frequenzen an den Normalschwingungen des gewählten Modelles B 2 (Abb. 8) durchführen.

Eine starke Stütze für das aus obigen Gründen gewählte Modell ergibt sich aus den Resultaten von Elektronenbeugungsversuchen von PALMER und ELLIOTT[2] am dampfförmigen Aluminiumchlorid, die zu dem oben abgeleiteten Modell geführt haben.

Mit diesem und unserem Resultat steht die Tatsache, daß Aluminiumbromid-Doppelmoleküle nach Dipolmomentmessungen

[1]) Bei der Besprechung der Normalschwingungen des gewählten Modells wird auch verdeutlicht werden, daß in der Tat zwei symmetrische Schwingungen des Moleküls sich sehr wenig im Frequenzwert unterscheiden. Da die Linie 340 stark polarisiert ist ($\varrho = 0{\cdot}2$), ist es wohl sicher, daß beide zusammensetzenden Linien polarisiert sind. [2]) K. J. PALMER und N. ELLIOTT, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1852.

von PLOTNIKOW[1]) in CS_2- und Br_2-Lösungen ein resultierendes Dipolmoment gleich Null besitzen, in bestem Einklang.

In der Literatur findet man das in Abb. 9 wiedergegebene Modell eines Doppelmoleküls des Aluminiumchlorids, das von BRIEGLEB[2]), auf Grund von Messungen des Dipolmomentes dieser Substanz von ULICH und NESPITAL[3]), vorgeschlagen wurde. Soweit man aus der von BRIEGLEB gegebenen Abbildung ablesen kann, hat man hier ein Molekül von niedriger Symmetrie. Hat das Molekül noch eine Symmetrieebene, so sind sieben polarisierte und zwei depolarisierte RAMAN-Linien zu erwarten; ist kein einziges Symmetrieelement mehr im Molekül anwesend, so findet man selbstredend 18 polarisierte RAMAN-Linien. Beide Möglichkeiten widersprechen der Erfahrung.

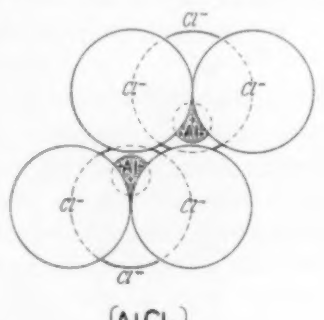


Abb. 9. Modell eines Al_2Cl_6-Doppelmoleküls nach BRIEGLEB.

Auch das Modell, das KETELAAR[4]) für die feste Phase angenommen hat, kann nicht ohne weiteres für die Flüssigkeit gültig sein, weil auch in diesem Fall sieben polarisierte RAMAN-Linien zum Vorschein kommen müßten.

Ein weiteres Kriterium für die Gültigkeit des gewählten Molekülmodelles liegt darin, ob es gelingt, die gefundenen RAMAN-Frequenzen in logischer Weise den Schwingungen des Moleküls, auf Grund der zu erwartenden Frequenzhöhen und der Polarisationszustände der zugehörenden RAMAN-Linien, zuzuordnen.

Die 18 Normalschwingungen des Modelles B 2 der Symmetrie D_{2h} gliedern sich in die in Tabelle 4 angegebenen Symmetrieklassen[5]).

Es sind also vier Schwingungen vom Typ A_{1g} (p), zwei vom Typ B_{1g} (dp), zwei vom Typ B_{2g} (dp) und eine vom Typ B_{3g} (ebenfalls dp) RAMAN-aktiv.

In Anlehnung an Tabelle 4 sind die 18 verschiedenen Normalschwingungen des Modelles B 2 des Aluminiumchlorid-Doppelmoleküls in Abb. 10 angegeben worden[6]).

[1]) W. A. PLOTNIKOW, Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. **4** (1938) 365.
[2]) G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. 1937. S. 102.
[3]) H. ULICH und W. NESPITAL, Z. Elektrochem. **37** (1931) 559.
[4]) J. A. A. KETELAAR, Z. Kristallogr. **90** (1935) 237.
[5]) Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH, Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. Erg.-Bd. S. 43.
[6]) Bewegungen senkrecht zur horizontalen Ringebene Al_2X_2 nach oben sind mit + angedeutet.

Tabelle 4. Einteilung der Normalschwingungen des Modells B 2.

Typ	$\underline{C_2^z}$	σ_x	$\underline{\sigma_z}$	$\underline{C_x}$	i	Auswahl	Anzahl Schwingungen
A_{1g}	s	s	s	s	s	p ia	4
A_{1u}	s	as	as	s	as	v ia	1
B_{1g}	s	as	s	as	s	dp ia	2
B_{1u}	s	as	as	as	as	v M_z	3
B_{2g}	as	as	as	as	s	dp ia	2
B_{2u}	as	s	s	as	as	v M_y	2
B_{3g}	as	s	as	s	s	dp ia	1
B_{3u}	as	as	s	s	as	v M_x	3

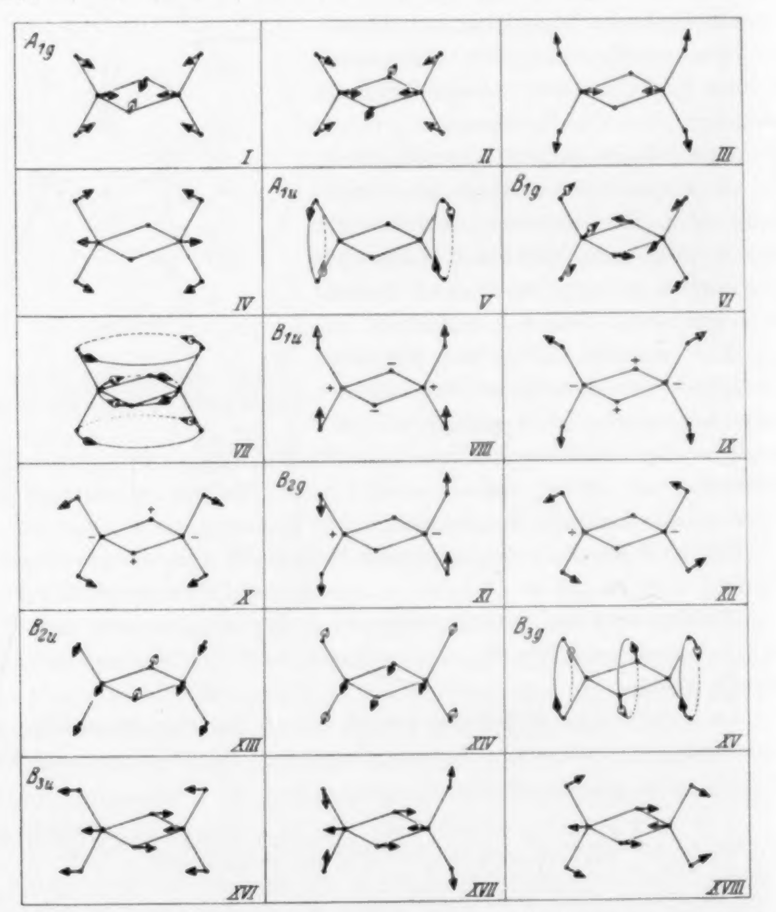


Abb. 10. Normalschwingungen des Doppelmoleküls Al_2Cl_6 der Symmetrie D_{2h} (vgl. Abb. 8).

Die Schwingungen, die in Abb. 10 mit I, II, III, IV, VI, VII, XI, XII und XV angedeutet sind, sind im Raman-Effekt aktiv, die neun übrigen Schwingungen inaktiv. Bei den Schwingungen I, II und VI bewegen sich die Atome des Ringes Al_2Cl_2 stark; bei den Schwingungen III, IV, VII, XI, XII und XV ist die Bewegung der Atome hauptsächlich in den $AlCl_2$-Gruppen lokalisiert (vgl. dazu Abb. 10).

Einteilung der Schwingungsfrequenzen.

Bei Gültigkeit des gewählten Modelles sind die zu polarisierten Raman-Linien führenden Frequenzen 217, 340 und 506 — wobei die Linie 340, wie oben auseinandergesetzt, als doppelt zu zählen ist — über die Schwingungen I bis IV zu verteilen.

Die (Ring-) Schwingungen I und II (symmetrische Kontraktion und Expansion bzw. Vizinalschwingung) unterscheiden sich, aller Erfahrung nach, nur sehr wenig in ihrer Frequenz. Beim ebenen Benzol besitzen die analogen Schwingungen die Frequenzwerte 992 und 1009 cm^{-1}, beim nicht ebenen Paraldehyd liegen die Frequenzen bei 838 und 854 cm^{-1} usw. Für Viererringsysteme liegen keine vergleichenden Werte vor. Für ein Ringsystem, wie es hier vorliegt, mit ziemlich schwacher Bindungsstärke und großen Massen der aufbauenden Atome, sind die Absolutwerte der Schwingungsfrequenzen sowohl wie auch ihr Unterschied viel niedriger zu erwarten! Es liegt dann auf der Hand, anzunehmen, daß gerade die im festen Zustand aufgespaltene Linie $\Delta \tilde{\nu}$ 340 cm^{-1} den im flüssigen Zustand in Frequenz zusammenfallenden Schwingungen I und II zuzuordnen ist[1]).

Von den Schwingungen III und IV ist die erstere als Valenzschwingung (der $AlCl_2$-Gruppe) bedeutend höher in Frequenz zu erwarten als die letztere Deformationsschwingung. Für XCl_2-Gruppen in verschiedenen Verbindungen findet man Frequenzwerte für III, die in Abhängigkeit der Masse usw. des Atomes X zwischen 400 und 600 cm^{-1} schwanken. Bei der gegebenen Masse des Aluminiumatoms ist es rationell, die Frequenz 506 der Schwingung III zuzuordnen. Die Deformationsschwingung IV gehört dann zu der Raman-Linie $\Delta \tilde{\nu}$ 217 cm^{-1} [2]).

[1]) Der niedrige Depolarisationsgrad ($\varrho = 0{\cdot}2$) stimmt sehr gut mit dieser Zuordnung überein. [2]) Die mit III und IV verwandten Schwingungen besitzen in $SOCl_2$ die Frequenzwerte 488 bzw. 192; in $SeOCl_2$ 388 bzw. 161; in $COCl_2$ 571 bzw. 301 cm^{-1}. Das Aluminium liegt in seiner Masse zwischen Kohlenstoff und Schwefel, doch näher am Schwefel, so daß die $\Delta \tilde{\nu}$-Werte sehr gut stimmen.

Die polarisierten Raman-Linien sind also auf logische Weise mit dem angenommenen Modell zu deuten. Wir gehen nun daran, die depolarisierten Raman-Linien zu betrachten.

Für die Ringschwingung VI ist eine nicht unbeträchtlich höhere Frequenz zu erwarten als für die Ringschwingungen I und II. Beim Benzol besitzt die erstgenannte Schwingung den Frequenzwert 1854 cm^{-1}, während für I und II die Frequenzen 992 bzw. 1009 cm^{-1} betragen. Es ist darum wohl sehr naheliegend, die Schwingung VI mit der hohen Raman-Frequenz $\Delta\nu$ 606 cm^{-1} zu identifizieren. Weiter wird die Schwingung XI — antisymmetrische Valenzschwingung der $AlCl_2$-Gruppe — sich nicht viel unterscheiden von der analogen symmetrischen Schwingung III. Man wird wohl kaum fehlgehen, wenn man die Schwingungsfrequenz der Schwingung XI gleich 438 cm^{-1} setzt. Die Torsionsschwingung XV ist als sehr niedrig zu erwarten und darum gleich 112 cm^{-1} zu setzen. Die restierenden Frequenzen 164 und 284 cm^{-1} sind dann über die ebenfalls ziemlich niedrigen Deformationsschwingungen VII und XII zu verteilen, wobei die genaue Zuordnung unerörtert bleiben möge.

Zusammenfassend darf man also wohl schließen, daß das gewählte Modell B 2 der Symmetrie D_{2h} gut imstande ist, die experimentell gefundenen Raman-Frequenzen qualitativ auf befriedigende Weise zu deuten.

Obwohl wir an den weiter untersuchten Verbindungen Aluminiumbromid und -jodid aus oben erwähnten Gründen keine Polarisationsmessungen durchgeführt haben, so scheint es auf Grund der Frequenzwerte und der Intensitäten doch wohl gerechtfertigt zu sein, in Anlehnung an die für Aluminiumchlorid gegebene Analyse die folgende Einteilung der Raman-Frequenzen für diese Verbindungen zu geben (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.

Aluminiumchlorid			Schwingung	Aluminiumbromid		Aluminiumjodid	
$\Delta\tilde{\nu}$	I	ϱ		$\Delta\tilde{\nu}$	I	$\Delta\tilde{\nu}$	I
112	6	~ 6/7	XV	73	6	53	6
164	3	6/7	VII oder XII	112	3	—	—
217	5	0·6	IV	140	5	94	6
284	2	6/7	XII oder VII	176	2	—	—
340	10	0·2	I und II	204	10	146	10
438	0—1	6/7 ?	XI	291	0—1	195	0—1
506	3	0·3	III	407	2—3	344	2—3
606	2—3	6/7	VI	491	3	406	3

Es erscheint auf Grund der Tabelle 5 ohne weiteres gerechtfertigt, den Molekülen Al_2Br_6 und Al_2J_6 in der Flüssigkeit dieselbe Struktur wie Al_2Cl_6 zuzuschreiben.

RAMAN-Aufnahmen von den festen Phasen des Aluminiumchlorids, -Bromids und -Jodids.

Wie bekannt, sind die technischen Schwierigkeiten der Erhaltung eines vollständigen Raman-Spektrums der festen Phase einer Substanz im allgemeinen bedeutend größer als für die flüssige Phase derselben Substanz. Weil die Raman-Frequenzen der hier untersuchten Verbindungen ziemlich niedrige Werte besitzen, ist es wünschenswert, auch hier mit nicht zu kleiner Dispersion zu arbeiten. Wir haben die Spektren der festen Verbindungen darum ebenfalls mit dem Spektrograph von Zeiß mit der Kamera von mittlerer Dispersion aufgenommen. Um die Aufnahmezeiten nicht zu sehr zu verlängern, haben wir davon abgesehen, mit verschiedenen Filtern zu arbeiten. Nur wurde das Praseodymiumnitratfilter benutzt für die Wegnahme des kontinuierlichen Hintergrundes im langwelligen Gebiet, das sich an 4358 anschließt. Die festen Massen wurden in gewöhnlicher Weise seitlich mit dem Licht einer Quecksilberlampe bestrahlt und das diffus zerstreute Licht — bei genügender Dicke der festen Schicht, die minimal vom Licht durchlaufen werden muß — auf den Spektrographenspalt abgebildet.

Beim Aluminiumchlorid war es durch sehr langsame Kristallisation der flüssigen Substanz möglich, eine wasserhelle feste Kristallmasse zu bekommen, die ziemlich durchsichtig ist. Die durch 4046·56 verschobenen Raman-Linien zeichnen sich auf einer beinahe hintergrundfreien Platte ab. In der Nähe von 4358·34 bekommt man — ungeachtet der Verwendung des $Pr(NO_3)_3$-Filters — die Raman-Linien immer auf einem ziemlich starken Hintergrund.

Im Gegensatz zum Aluminiumchlorid ist es uns beim Aluminiumbromid und beim Aluminiumjodid nicht gelungen, ein vollständiges Raman-Spektrum zu bekommen. Die Resultate finden sich in Tabelle 6 zusammen mit den bei den Flüssigkeiten erhaltenen Ergebnissen.

Vergleichen wir die von uns für das feste Chlorid gefundenen Raman-Frequenzen mit denjenigen, die Hibben[1]) angegeben hat ($\Delta\tilde{\nu}$ 514 und 808 cm^{-1}), so besteht eine große Diskrepanz zwischen

[1]) J. H. Hibben, Proc. Nat. Acad. Amer. **18** (1932) 532.

Tabelle 6.
Raman-Spektren von festen und flüssigen Aluminiumhalogeniden[1]).

Aluminiumchlorid				Aluminiumbromid				Aluminiumjodid			
fest		flüssig		fest		flüssig		fest		flüssig	
$\Delta\bar{\nu}$	Int.	$\Delta\bar{\nu}$	Int.	$\Delta\bar{\nu}$	Int.	$\Delta\bar{\nu}$	Int.	$\Delta\bar{\nu}$	Int.	$\Delta\bar{\nu}$	Int.
95	z. s., b.	112	6	99	z. s.	73	6	56	z. s., b.	53	6
147	s.	164	3		diff.	112	3	—	—	—	—
206	s.	217	5	142	s.	140	5	90	z. s.	94	6
259	s. s.	284	2	173	s. s.	176	2	—	—	—	—
311	z. s.	340	10	206	z. s., b.	204	10	144	z. s., b.	146	10
335	s.					221					
—	—	438	0—1	—	—	291	0—1	—	—	195	0—1
488	s.	506	3	—	—	407	2—3	—	—	344	2—3
583	s. s.	606	2—3	—	—	491	3	—	—	406	3

den Meßresultaten. Diese findet teilweise ihre Erklärung in der experimentellen Tatsache, daß Hibben aus technischen Gründen nur Frequenzverschiebungen größer als 350 cm^{-1} beobachten konnte, infolge der starken Verbreiterung der primären Erregerlinie. Die Linien 514 und 808 cm^{-1} sind jedoch von uns in keinem Fall wahrgenommen worden, weder in der Flüssigkeit noch in der festen Substanz. In wässeriger Lösung wurde von Hibben für Aluminiumchlorid neben den obengenannten Linien 514 und 808 cm^{-1} noch die Linie 348 gefunden. Diese stimmt wohl mit unserer starken Linie 340 der Flüssigkeit überein. Der Molekularzustand des Aluminiumchlorids in wässeriger Lösung scheint aber wenig definiert zu sein, so daß man sich nicht wundern kann, wenn neben einer Linie des Al_2Cl_6 auch noch Linien gefunden werden, die sicherlich nicht zu diesem Molekül gehören.

Aus der Tabelle 6 liest man ab, daß, obwohl die Raman-Spektren des festen Aluminiumbromids und des festen Aluminiumjodids nur unvollständig erhalten worden sind, für das Bromid und Jodid doch eine weitgehende Übereinstimmung — bezüglich Intensität und Frequenzhöhe der Raman-Linien — zwischen der flüssigen und der festen Phase besteht. Es scheint dann auch unbedingt zulässig zu sein, zu folgern, daß die festen Phasen des Aluminiumbromids und des Aluminiumjodids aus Molekülgittern bestehen, deren Bausteine

[1]) In Tabelle 6 bedeuten z. s. ziemlich schwach, s. schwach, s. s. sehr schwach, b. breit.

Doppelmoleküle sind, die mit den Doppelmolekülen der Flüssigkeit in struktureller Hinsicht identisch sind.

Eine nähere Betrachtung der Tabelle 6 lehrt auch, daß für das Aluminiumchlorid — obwohl im großen und ganzen eine gute Übereinstimmung zwischen den Raman-Spektren in den beiden Aggregatzuständen besteht, so daß man nicht daran zweifeln kann, daß man es auch in der festen Phase mit Doppelmolekülen zu tun hat — doch auch Unterschiede vorhanden sind, die merklich größer sind als beim Bromid oder Jodid.

Die Mehrzahl der Raman-Frequenzen unterliegt beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase einer ziemlich großen Erniedrigung der Frequenzwerte, die diejenige, die man im allgemeinen bei einem solchen Übergang konstatiert, bei weitem überschreitet. Insbesondere gilt dies für die niedrigen Frequenzen der Substanz, die in diesem Fall um 10 bis 15% erniedrigt werden.

Ein zweiter Unterschied besteht in der Aufspaltung, die die starke Raman-Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 340 der Flüssigkeit erfährt. In der festen Phase sind nämlich zwei Raman-Linien mit Verschiebungen von 311 bzw. 335 cm^{-1} vorhanden.

Ungeachtet der erwähnten Unterschiede ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Raman-Spektren doch derart, daß man stark den Eindruck bekommt, daß die Struktur des Moleküls in der Flüssigkeit sich beim Übergang in die feste Phase nicht grundsätzlich ändert. Diese Auffassung steht nicht in jeder Hinsicht mit der von Ketelaar abgeleiteten Kristallstruktur in Einklang[1]), aber sie ist mit der von Ketelaar[1]) und Laschkarew[2]) angegebenen Anhäufung der Chlorteilchen gut verträglich. Man hat dabei auch nicht die Schwierigkeit, daß die Aluminiumatome sich bis auf 0·64 Å nähern müssen, während der kleinste Radius des Aluminiums (Ion Al^{3+}) 0·57 Å beträgt.

Sucht man sich von der Ursache der genannten Frequenzerniedrigungen ein Bild zu machen, so kann man zwei Annahmen machen:

Erstens: Die Federkräfte zwischen den verschiedenen Atomen des Al_2Cl_6-Moleküls haben abgenommen, so daß bei gleichbleibender Masse eine Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen auftritt.

1) J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr. **90** (1935) 237. 2) W. E. Laschkarew, Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930) 270.

Zweitens: Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Molekülen sind für die allgemeine Frequenzabnahme verantwortlich.

Die erste Annahme ist mit dem von BILTZ und Mitarbeitern[1]) aus Untersuchungen des elektrischen Leitvermögens der festen und flüssigen Phasen des Aluminiumchlorids bei verschiedenen Temperaturen gezogenen Schluß, daß die feste Phase aus einem Ionenaggregat besteht, schwer zu vereinbaren. Auch ist in diesem Fall nicht einzusehen, daß man überhaupt noch RAMAN-Linien für die feste Phase erhält[2]). Wohl geht aus den RAMAN-Experimenten hervor, daß die RAMAN-Linien der festen Phase im Vergleich mit denjenigen der flüssigen Phase relativ schwieriger zu erhalten sind, wenn man den größeren technischen Schwierigkeiten im ersten Fall Rechnung trägt. Dies weist darauf hin, daß die Bindung zwischen den Atomen des Al_2Cl_6 in der festen Phase stärker ionogen ist als in der flüssigen Phase, ohne daß jedoch von einem Ionenaggregat die Rede sein kann. Aus den Untersuchungen von BILTZ c. s.[1]) und von SMITS und MEYERING[3]) geht hervor, daß die Volumenabnahme beim Übergang flüssig-fest abnorm groß ist. Das Molekularvolumen der flüssigen Phase ist dabei normal, verglichen mit Bromid und Jodid, so daß die Moleküle im festen Zustand einer sehr dichten Packung unterliegen. Die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Molekülen, die im Anschluß an die Anschauungen von VAN ARKEL und DE BOER[4]) und von STAVERMAN[5]) hauptsächlich elektrostatischer Natur sind, sind dabei, in Übereinstimmung mit der oben gegebenen zweiten Erklärungsmöglichkeit, für die Abnahme der Schwingungsfrequenzen verantwortlich zu machen. Die starke Anziehung, die die Aluminiumatome eines Al_2Cl_6-Moleküls z. B. auf die Chloratomen des Nachbarmoleküls ausüben können, ist im Erfolg einer scheinbaren Massenvergrößerung dieser Atome gleich, woraus niedrigere Schwingungs-

---

[1]) W. BILTZ und A. VOIGT, Z. anorg. allg. Chem. **126** (1923) 39. W. BILTZ und O. HÜLSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 371. [2]) Die Polarisierbarkeitsänderung $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$, die das Molekül im Gleichgewichtszustand erfährt, wenn es eine Schwingung ausführt, ist ja für die Intensität der zugehörenden RAMAN-Linie bestimmend! Für stark heteropolare Verbindungen ist die genannte Größe sehr klein. [3]) A. SMITS und J. L. MEYERING, Z. physik. Chem. (B) **41** (1939) 98. [4]) A. E. v. ARKEL und J. H. DE BOER, Chemische binding als electrostatisch verschijnsel. A. E. v. ARKEL, Chem. Weekbl. **35** (1938) 768. [5]) A. J. STAVERMAN, Chem. Weekbl. **35** (1938) 772.

frequenzen resultieren. Insbesondere werden Torsionsschwingungen des ganzen Moleküls und Deformationsschwingungen der $AlCl_2$-Gruppen sich weitgehend beeinflussen lassen, wie es auch in der Praxis gefunden wird.

In Zusammenhang mit den von SMITS für das Aluminiumchlorid gegebenen Komplexitätsbetrachtungen und mit den gefundenen Unterschieden in den RAMAN-Frequenzen der festen und flüssigen Phase haben wir noch untersucht, inwieweit das RAMAN-Spektrum der festen Phase, kurz unterhalb des Tripelpunktes[1]), sich von demjenigen bei Zimmertemperatur unterscheidet. Es wurde aber in keinem Fall eine Änderung der Frequenzwerte gefunden, die die Fehlergrenzen überschreitet.

[1]) Die Aufnahmetemperaturen betrugen 170° und 180°. Das elektrische Leitvermögen des festen Aluminiumchlorids beginnt bei 175° anzusteigen.

Laboratorium für allgemeine und physikalische Chemie der Univ. Amsterdam.

26. Mai 1941.

Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern.

IV. Mitteilung. Änderung des Feinbaus innerhalb des Systems $P_2O_5 - ZnO$[1].

Von

Ernst Kordes.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 14. 6. 41.)

(Mitteilungen aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig Nr. 413.)

Die Kurven der Lichtbrechung und der Dichte der Gläser des Systems $P_2O_5 - ZnO$ zeigen bei 50 Mol-% einen deutlichen Knick. Die Kurve der Molrefraktion der Zinkphosphatgläser verläuft dagegen bis 66 Mol-% ZnO praktisch linear. Aus den genannten Eigenschaften der Gläser wird gefolgert, daß das $ZnO \cdot P_2O_5$-Glas eine SiO_2- bzw. cristobalitähnliche Struktur hat, so daß seine Struktur durch die Formel $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$ angedeutet werden kann. Unter dieser Annahme lassen sich die gefundenen Kurven der Lichtbrechung und der Dichte der Gläser bis 50 Mol-% ZnO mit großer Näherung und bei höheren ZnO-Gehalten in praktisch vollständiger Übereinstimmung mit den Messungen vermittelst der Ionenradien theoretisch berechnen.

1. Experimentelle Ergebnisse.

In den früheren Veröffentlichungen des Verfassers über den Feinbau von Gläsern wurden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen einer Anzahl binärer Systeme und die theoretischen Schlußfolgerungen aus diesen Ergebnissen ausführlich behandelt. Hierbei wurden besonders die Molrefraktion und das Molvolumen der Gläser berücksichtigt. Als Fortsetzung dieser Arbeiten sollen nunmehr die am System $P_2O_5 - ZnO$ erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt werden. Sämtliche Gläser wurden im Rhodiumtiegel teils im elektrischen Ofen, teils über dem Teclubrenner bzw. über dem Gasgebläse erschmolzen. Als Ausgangsmaterial diente ZnO pro anal. und $(NH_4)_2HPO_4$ pro anal. (Kahlbaum). Das Schmelzen wurde solange vorgenommen, bis der theoretische Gewichtsverlust durch Verflüchtigung von NH_3 und H_2O quantitativ erreicht bzw. etwas überschritten war. Sämtliche Gläser wurden nach dem Schmelzen analysiert (Zn-Bestimmung durch Titration mit Ferricyankalium). Bei mehr als etwa 65 bis 70 Mol-% P_2O_5 beginnen die Gläser zunehmend

[1]) E. Kordes, I. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 1. II. Mitteilung, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 119. III. Mitteilung, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 173.

hygroskopisch zu werden. Gläser mit über 50 Mol-% P_2O_5 waren meist von kleinen Bläschen durchsetzt. Vollkommen blasenfreie Gläser konnten in diesem Konzentrationsbereich nicht erhalten werden. Zur Dichtebestimmung wurden daher sämtliche Gläser fein gepulvert. Wegen der mit dem P_2O_5-Gehalt zunehmenden Hygroskopizität und des Blasenreichtums der saueren Gläser konnten die Dichten dieser Gläser nicht ebenso genau erhalten werden wie von den P_2O_5-ärmeren Mischungen. Daher ist die Streuung der Dichtewerte S in Abb. 1 und der Werte der Molrefraktion MR in Abb. 2 zwischen Null und etwa 45 Mol-% ZnO recht erheblich. Bei weniger als etwa 25 Mol-% ZnO wurde aus obigen Gründen auf eine Bestimmung der Dichte verzichtet.

Die Bestimmung der Lichtbrechung n_D wurde an geschliffenen Prismen nach der Methode der Minimalablenkung vorgenommen. Als Lichtquelle diente hierbei eine Natriumglühlampe der Osramgesellschaft. Die Genauigkeit der Bestimmung der Lichtbrechung beträgt einige Einheiten der vierten Dezimale.

In Tabelle 1 und in den Abb. 1 und 2 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Dichte S bzw. des Molvolumens MV, der Lichtbrechung n_D und der Molrefraktion MR der Gläser des Systems P_2O_5-ZnO zusammengestellt.

Tabelle 1. System P_2O_5-ZnO im glasigen Zustand (experimentelle Ergebnisse).

ZnO Gew.-%	ZnO Mol-%	n_D	$S^{4°}_{20°}$	MV	MR_{Glas}	MR_{ZnO} [1]
0·0	0·00	1·503 [2]	2·243	63·0 [3]	18·65 [4]	—
13·5	21·40	1·5270	—	—	—	—
16·4	25·45	1·5275	2·541	49·795	15·32	5·568
19·0	29·04	1·5312	2·608	47·692	14·76	5·259
22·1	33·11	1·5365	2·644	46·110	14·39	5·778
23·8	35·27	1·5284	2·645	45·596	14·08	5·603
24·0	35·52	1·5330	2·654	45·375	14·05	5·791
26·7	38·85	1·5326	2·720	43·547	14·51	5·413
28·3	40·78	1·5321	2·768	42·365	13·13	5·113
33·4	46·67	1·5262	2·796	40·660	13·48	5·441
34·5	47·88	1·5210	2·801	40·318	12·27	5·341
36·2	49·72	1·5190	2·817	39·695	12·05	5·372
37·7	51·35	1·5278	2·882	38·465	12·84	5·388
41·5	55·31	1·5466	3·019	35·927	11·39	5·523
46·5	60·26	1·5773	3·261	32·342	11·72	5·493
50·2	63·75	1·5988	3·470	29·779	10·17	5·349
51·4	64·85	1·6063	3·499	29·340	10·12	5·499

[1]) Scheinbare Molrefraktion des ZnO im Glas. [2]) Vgl. I. Mitteilung, loc. cit., S. 19. [3]) Vgl. II. Mitteilung, loc. cit., S. 144. [4]) Vgl. I. Mitteilung, loc. cit., S. 26.

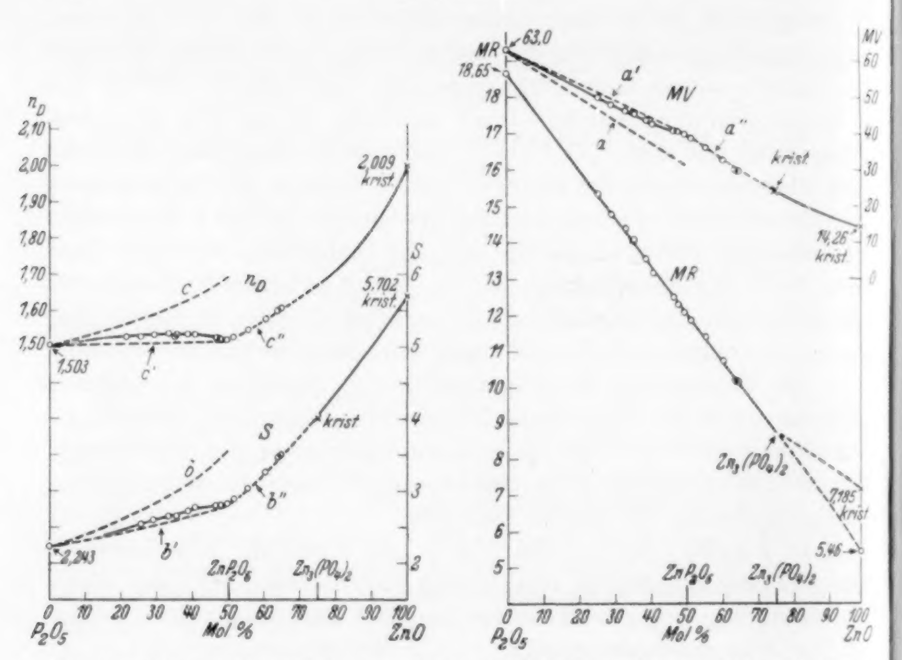


Abb. 1 und 2. Brechungsindex n_D, Dichte S, Molekularvolumen MV und Molekularrefraktion der P_2O_5-ZnO-Gläser. Wegen der punktierten Kurve a, a', b, b', b'', c, c' siehe unten S. 205 und 210.

Bei sämtlichen bisher bekannten Systemen ändern sich die Lichtbrechung und die Dichte bzw. das Volumen der Gläser längs gleichmäßig verlaufenden Kurven, die keinerlei Knicke oder Diskontinuitäten zeigen. Bei den Gläsern des Systems P_2O_5-ZnO wurde erstmalig eine deutliche Abweichung von dieser Erfahrung gefunden. Sowohl die Kurve der Lichtbrechung als auch die der Dichte (Abb. 1) bzw. die der Molvolumina (Abb. 2) zeigen bei 50 Mol-% ZnO einen scharfen Knick. Die Kurve der Lichtbrechung hat außerdem bei etwa 35 Mol-% ZnO ein flaches, aber immerhin deutlich erkennbares Maximum. Im Gegensatz zu diesen Kurven verläuft die Kurve der Molrefraktion dieser Gläser ganz gleichmäßig; die Meßwerte der Molrefraktion passen sich innerhalb des gemessenen Konzentrationsbereiches, also praktisch bis zur Zusammensetzung des Pyrophosphats $Zn_2P_2O_7$ sehr gut einer Geraden an. Die gefundenen Molrefraktionen ergeben nach der Gleichung:

$$MR_{ZnO} = \frac{MR_{\text{Glas}} - x_{P_2O_5} \cdot MR_{P_2O_5}}{x_{ZnO}}, \qquad (1)$$

wenn x den jeweiligen Molenbruch (Mol-%:100) der oxydischen Komponenten bedeutet, als Mittelwert für ZnO eine scheinbare Molrefraktion (Refraktionsinkrement) in diesen Gläsern von $5{\cdot}46 \pm 0{\cdot}05$ cm³. Ebenso wie im System $P_2O_5 - PbO$[1]) beobachten wir also auch bei diesen Phosphatgläsern konstante Refraktionsinkremente beider oxydischen Komponenten bzw. der die Gläser aufbauenden Ionen. Wie wir weiter unten sehen werden, ist die Ursache für dieses anormale Verhalten bei beiden Glassystemen jedoch nicht dieselbe. Während aber die scheinbare Molrefraktion des PbO in den Phosphatgläsern praktisch mit der Summe der Refraktionen des freien Pb^{2+}-Ions und des O^{2-}-Ions im reinen P_2O_5-Glas übereinstimmt, ist dies im System $P_2O_5 - ZnO$ nicht der Fall. Die scheinbare Molrefraktion von ZnO ist hier 5·46, während die Summe der Refraktionen von freiem Zn^{2+} und der O^{2-}-Atome im reinen P_2O_5-Glas $0{\cdot}65 + 3{\cdot}70$[2]) $= 4{\cdot}35$ beträgt. Die Molrefraktion von kristallisiertem ZnO ist 7·185[3]).

2. Berechnung der Molvolumina der Zinkphosphatgläser unter Annahme einer gewöhnlichen Glasstruktur.

In der II. Mitteilung waren vom Verfasser für Borat-, Silicat- und Phosphatgläser allgemeingültige Gleichungen zur Berechnung der Molvolumina saurer binärer Gläser angegeben worden. Diese Gleichungen waren unter Zugrundelegung der von W. J. Zachariasen[4]) aufgestellten und von B. E. Warren[5]) röntgenographisch bestätigten „Struktur" von Silicat- und Boratgläsern abgeleitet worden.

Bei den Borat-, Silicat- und Phosphatgläsern erfolgt der Einbau des basischen Oxyds nach Zachariasen derart, daß die Sauerstoffbrücke zwischen zwei Sauerstoff-Dreiecken (Boratgläser) bzw. -Tetraedern (Silicat- und Phosphatgläser) an irgendeiner Stelle durch Anlagerung des O-Atoms des basischen Oxyds an ein O-Dreieck bzw. Tetraeder gesprengt wird. Das basische Kation wird hierbei in eine der im Sauerstoffgerüst des Glases reichlich vorhandenen freien Hohlräume eingelagert. Während die B-Atome in den Boratgläsern in erster Linie von jeweils drei Sauerstoffatomen und nur in gewissen

---

[1]) I. Mitteilung, loc. cit. [2]) Siehe weiter unten. [3]) I. Mitteilung, loc. cit., S. 7. [4]) W. J. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 54. [5]) B. E. Warren, Z. Kristallogr. **86** (1933) 349. B. E. Warren, H. Crutter und O. Morningstar, J. Amer. ceram. Soc. **19** (1936) 204.

Konzentrationsbereichen mitunter auch tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben sind, besteht das Sauerstoffgerüst der Silicat- und Phosphatgläser ebenso wie in kristallisierten Verbindungen stets aus SiO_4- bzw. PO_4-Tetraedern. Die basischen Kationen werden bei diesen Gläsern in den Hohlräumen von mehr als vier O^{2-}-Atomen umgeben.

Die in der II. Mitteilung[1]) für saure Phosphatgläser abgeleitete Gleichung zur Berechnung der Molvolumina lautete im allgemeinen Fall:

$$(MV)_{\text{Glas}} = (MV)_{P_2O_5\text{-Glas}} \cdot \frac{2\,x_{P_2O_5} + 1}{3} \cdot \frac{[\Sigma r^3 (O^P, O^{P,M}, M)]_{\text{Glas}}}{[3\,r^3 (O^P)]_{P_2O_5\text{-Glas}}}. \tag{2}$$

Hier bedeutet x den Molenbruch, r den Ionenradius, O^P die nur an P, $O^{P,M}$ die zugleich an P und an ein basisches Kation M gebundenen Sauerstoffatome. Der letzte Quotient auf der rechten Seite obiger Gleichung (2) stellt demnach das Verhältnis dar der Summe der Volumina aller Ionen im Glase (unter Berücksichtigung der molaren Zusammensetzung!) zur Summe der Volumina der maßgebenden O-Atome (3 statt 5) im reinen P_2O_5-Glas.

In dieser Gleichung wird also berücksichtigt, daß in Phosphatgläsern ebenso wie in reinem P_2O_5-Glas ein O^{2-}-Ion je P^{5+}-Atom nicht gleichzeitig zwei, sondern nur einem einzigen PO_4-Tetraeder angehört. Dieses O^{2-}-Atom ist mit beiden Valenzen an nur ein P-Atom gebunden. Die Struktur des reinen P_2O_5-Glases ist in Abb. 3 schematisch wiedergegeben.

Die an P^{5+} doppelt gebundenen O-Atome sind gewissermaßen in Hohlräumen untergebracht und üben daher bei der Berechnung nach Gleichung (2) keinen Einfluß auf das Volumen des Glases aus.

Die Anwendung der Gleichung (2) auf das System $P_2O_5—PbO$ in der II. Mitteilung[1]) ergab ausgezeichnete Übereinstimmung mit den gemessenen Molvolumina. Berechnet man in derselben Weise auch für die sauren Zinkphosphatgläser die Molvolumina bzw. Dichten, so erhält man Kurven, die von den gemessenen Werten sehr stark abweichen (Abb. 1, Kurve *b* und Abb. 2, Kurve *a*). Die gefundenen Dichten sind erheblich niedriger als mit Gleichung (2) berechnet wird. Bei dieser Berechnung wurden folgende Ionenradien benutzt.

1. $r_{O^P} = 1{\cdot}14$ Å. Dies ist der Radius der an zwei P^{5+}-Atome gebundenen O^{2-}-Atome. Der Wert ist aus dem System $P_2O_5—PbO$ (II. Mitteilung, S. 146) übernommen.

[1]) Loc. cit.

2. $r_{Zn^{2+}} = 0·72$ Å[1]). Mit dem von V. M. GOLDSCHMIDT angegebenen empirischen Ionenradius von Zn^{2+} (0·83 Å) erhält man nahezu dieselben Volumenwerte.

3. $r_{O^{P,Zn}} = 1·20$ Å. Dies ist der Ionenradius der an ein P^{5+}- und zugleich an ein Zn^{2+}-Atom gebundenen O^{2-}-Atome. Die Größe dieses Ionenradius wurde auf folgende Weise ermittelt. Die scheinbare Molrefraktion, also das Refraktionsinkrement, von ZnO in dieser Glasreihe ist praktisch konstant und hat den Wert 5·46 (siehe oben). Aus dieser Refraktion von ZnO erhalten wir auf folgende Weise den scheinbaren Ionenradius des Sauerstoffes: Zwischen der Refraktion und dem Radius der Ionen besteht, wie vom Verfasser seinerzeit gezeigt worden ist[2]), die empirische Beziehung:

$$\left(\sqrt[3]{\frac{MR}{0·603}}\right)^{2/3} = K \cdot r \cdot z^{2/\nu - 1}. \qquad (3)$$

Hier bedeutet MR die Ionenrefraktion, r den Wirkungsradius und z die Wertigkeit des Ions, ν den BORNschen Abstoßungsexponenten. Der Proportionalitätsfaktor K hat bei allen edelgasähnlichen Ionen, also auch bei O^{2-}, den Wert 1·00, bei den edelgasunähnlichen Ionen, wie z. B. Zn^{2+} den Wert 1·19.

Für O^{2-} ist $\nu = 7·25$, für Zn^{2+} 9·14[3]). Dem Ionenradius von Zn^{2+} 0·72 Å entspricht nach Gleichung (3) eine Ionenrefraktion von 0·65 cm³. Zieht man diesen Wert von der scheinbaren Molrefraktion von ZnO im Glase ab, so erhält man für die scheinbare Ionenrefraktion des Sauerstoffes im gelösten ZnO $MR_{O^{2-}} = 5·46 - 0·65 = 4·81$ cm³.

Diese Ionenrefraktion ergibt wiederum nach Gleichung (3) für den Ionenradius dieser Sauerstoffatome den Wert 1·26 Å. Beim Einbau von ZnO in das Phosphatglas sind [bis zu der Zusammensetzung des Orthophosphats $Zn_3(PO_4)_2$] stets zwei O^{2-}-Atome je Zn-Atom vorhanden, die gleichzeitig an Zn und an P gebunden sind. Der Radius dieser $O^{P,Zn}$-Atome, die gleichzeitig der polarisierenden Wirkung von einem P^{5+}- und einem Zn^{2+}-Atom unterliegen, wird vermutlich etwa dem Mittelwert von r_{O^P} und $r_{O^{Zn}}$ entsprechen. Somit erhalten wir für den Radius der $O^{P,Zn}$-Atome den angenäherten Wert $(1·14 + 1·26) : 2 = 1·20$ Å.

Benutzt man die nach Gleichung (2) berechneten Molvolumina und die konstanten Refraktionsinkremente von P_2O_5 (18·65) und

---

[1]) E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) **48** (1940) 91. [2]) E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 249. [3]) E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) **48** (1940) 91.

ZnO (5·46), so kann man für die P_2O_5-reicheren Gläser mit Hilfe der Gleichung von LORENZ-LORENTZ:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot MV,$$

auch die Lichtbrechung n angenähert berechnen. Wie man aus Abb. 1 (Kurve c) erkennt, erhält man bei dieser Berechnung entsprechend den zu niedrigen Molvolumina viel zu hohe Werte der Lichtbrechung.

Aus der Tatsache, daß die Gleichung (2) sich auf die Gläser des Systems P_2O_5—ZnO nicht anwenden läßt, darf gefolgert werden, daß die Struktur dieser Gläser von derjenigen der sonst üblichen Gläser offenbar abweicht.

3. Die Struktur des Glases der Zusammensetzung $ZnO \cdot P_2O_5$.

Die oben besprochene Abweichung der berechneten Werte der Molvolumina und der Lichtbrechung von den experimentellen Ergebnissen und besonders der überraschende Knick auf den gemessenen Kurven der Lichtbrechung und der Dichte dienten als Ausgangspunkt zur Aufklärung der Struktur dieser Gläser.

Nach der oben erwähnten Theorie von ZACHARIASEN und WARREN hat das SiO_2-Glas etwa die in der schematischen Abb. 5 wiedergegebene Struktur. Das reine P_2O_5-Glas dürfte entsprechend etwa die in der schematischen Abb. 3 dargestellte Struktur haben. Diese Abbildungen sind nicht nur als schematische Wiedergaben gedacht, sondern geben auch zugleich die Glasstruktur erheblich idealisiert wieder, indem die Atome hier streng periodisch geordnet dargestellt sind, was bei den Gläsern in so hohem Maße nicht zutrifft.

Beide Gläser bestehen aus einem Gerüst von Sauerstofftetraedern. Während sich aber beim SiO_2-Glas im Zentrum eines jeden O^{2-}-Tetraeders ein Si^{4+}-Atom befindet, sind im P_2O_5-Glas auch O^{2-}-Tetraeder vorhanden, die in ihrem Zentrum kein Kation enthalten. Diese Tetraeder werden von den in Abb. 3 voll ausgefüllten, nur an ein P-Atom gebundenen O^{2-}-Atomen gebildet.

Der gesamte Packungszustand der O^{2-}-Atome dürfte demnach im SiO_2-Glas und im P_2O_5-Glas sehr ähnlich sein. Dies wird durch die ähnlichen Molvolumina beider Gläser bestätigt (Tabelle 2).

Bezieht man das Molvolumen des P_2O_5-Glases auf zwei Sauerstoffatome statt auf fünf, so ist das Molvolumen dieses Glases nur wenig geringer als das von SiO_2-Glas. Die Packungsdichte der O-Atome im P_2O_5-Glas kommt am nächsten derjenigen im Cristobalit.

Tabelle 2. Molvolumina SiO_2-ähnlicher Strukturen.

	Molvolumen		Beobachter
	entsprechend der Formel	bezogen auf zwei O-Atome	
SiO_2 Glas	27·25	27·25	SOSMAN[1])
SiO_2 Cristobalit	25·86	25·86	SOSMAN[1])
SiO_2 Quarz	22·69	22·69	SOSMAN[1])
P_2O_5-Glas	63·0	25·20	KORDES
$ZnO{\cdot}P_2O_5$-Glas	79·23	26·41	KORDES

Abb. 3.

Abb. 4.

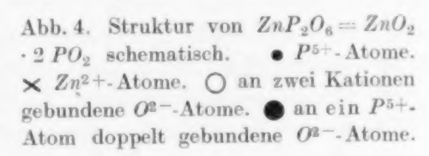


Abb. 5.

Abb. 3. Struktur von P_2O_5 schematisch. • P^{5+}-Atome. ○ an zwei P^{5+}-Atome gebundene O^{2-}-Atome. ● an ein P^{5+}-Atom doppelt gebundene O^{2-}-Atome.

Abb. 4. Struktur von $ZnP_2O_6 = ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$ schematisch. • P^{5+}-Atome. × Zn^{2+}-Atome. ○ an zwei Kationen gebundene O^{2-}-Atome. ● an ein P^{5+}-Atom doppelt gebundene O^{2-}-Atome.

Abb. 5. Struktur von SiO_2 schematisch. • Si^{4+}-Atome. ○ O^{2-}-Atome.

1) R. B. SOSMAN, The properties of silica. Neuyork 1927.

Setzt man das Molvolumen dieser Gläser in Analogie zu dem von J. Biscoe und B. E. Warren bei den Gläsern des Systems $B_2O_3-Na_2O$ eingeschlagenen Weg[1]) proportional dem Abstand zwischen Kation und Sauerstoffatom, so erhält man unter Zugrundelegung des Molvolumens von Cristobalit mit dem Abstand $Si-O = 1{\cdot}60$ Å (nach Warren) folgende Beziehung:

$$(MV)_{\text{Glas}} = 25{\cdot}86 \frac{(K-O^{2})}{1{\cdot}60}, \tag{4}$$

wenn $(K-O^{2-})$ den Abstand Kation—Sauerstoffatom in dem betreffenden Glas bedeutet.

Die Molrefraktion des P_2O_5-Glases beträgt 18·65 cm³ [2]). Nach Abzug der Molrefraktion der beiden P^{5+}-Atome (2 · 0·07 cm³) [3]) erhalten wir für die mittlere Molrefraktion der O^{2-}-Atome im P_2O_5-Glas den Wert 3·70. Mit Gleichung (3) ergibt die Molrefraktion 3·70 cm³ für diese Sauerstoffatome einen mittleren Ionenradius von 1·195 Å. Mit dem bekannten Ionenradius von P^{5+} (0·36 Å) [4]) erhalten wir demnach für den $P-O$-Abstand im P_2O_5-Glas den Wert 1·555 Å. Setzt man diesen Zahlenwert in die Gleichung (4) ein, so ergibt sich das Molvolumen des P_2O_5-Glases, bezogen auf zwei Sauerstoffatome zu 25·14 cm³. Gefunden wurde 25·2 cm³. Die Übereinstimmung ist demnach sehr gut. In kristallisierten Phosphaten wurde der Abstand $P-O$ röntgenographisch zu 1·50 bis 1·60 Å gefunden. Der mit Hilfe der Molrefraktion und der Gleichung (3) berechnete $P-O$-Abstand im P_2O_5-Glas fügt sich also gut in diesen Abstandsbereich ein. Die gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und nach Gleichung (4) berechneten Molvolumen des P_2O_5-Glases macht höchst wahrscheinlich, daß die Struktur des P_2O_5-Glases sehr ähnlich der von Cristobalit ist.

Wie aus Tabelle 2 zu erkennen ist, weicht das Volumen des Zinkmetaphosphatglases, wenn man es auf zwei Sauerstoffatome bezieht, ebenfalls nur wenig vom Molvolumen des Cristobalits ab. Der höhere Wert beim Zinkphosphatglas (26·41) gegenüber dem entsprechenden Wert beim Cristobalit (25·86) erklärt sich zwanglos aus dem Gehalt an den größeren Zn^{2+}-Ionen im Phosphatglas. Formelmäßig kann man die Zusammensetzung dieses Glases statt ZnP_2O_6 auch M_3O_6 bzw. MO_2 schreiben. Da Zn^{2+} in zahlreichen Verbindungen,

[1]) J. Biscoe und B. E. Warren, J. Amer. ceram. Soc. **21** (1938) 287. [2]) I. Mitteilung, loc. cit., S. 26. [3]) K. Fajans, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 103. [4]) E. Kordes, Z. physik. Chem. (B) **48** (1940) 91.

wie auch z. B. im Willemit Zn_2SiO_4, gegenüber O^{2-}-Atomen auch die Koordinationszahl 4 zu betätigen vermag, so liegt der Verdacht nahe, daß dies auch im Zinkmetaphosphatglas der Fall ist. Dann würden im Glas aus 50 Mol-% P_2O_5 und 50 Mol-% ZnO sowohl die P^{5+} als auch die Zn^{2+}-Atome tetraedrisch von vier O^{2-}-Atomen umgeben sein. Man könnte dann die Struktur dieses Glases durch die Formel $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$ andeuten und das Glas als Mischung zweier SiO_2-ähnlicher Glaskomponenten „ZnO_2“ und „PO_2“ auffassen.

Für diese beiden hypothetischen Komponenten können das Molvolumen und die Molrefraktion, demnach auch S und n vermittelst der Ionenradien angenähert berechnet werden. Der Abstand $Zn-O$ bei Steinsalzstruktur mit der Koordinationszahl 6 ist, wenn keine zusätzlichen Deformationen auftreten, gleich der Summe der Ionenradien[1]):

$$(Zn-O)_{KZ=6} = 0{\cdot}72 + 1{\cdot}35 = 2{\cdot}07 \text{ Å}.$$

Beim Übergang zur Koordinationszahl 4 verkleinert sich dieser Abstand bei kristallisierten Verbindungen nach V. M. GOLDSCHMIDT[2]) um 5 bis 8%. Hier sei eine Verminderung von 6% angenommen[3]).

Da das Zn^{2+}-Atom als edelgasunähnliches Kation merklich deformierbar ist, sei ferner angenommen, daß sich die Abstandsverminderung um 6% auf beide Ionenarten gleichmäßig verteilt. Wir erhalten dann:

$$\begin{array}{ll} Zn^{2+} & r = 0{\cdot}72 - 0{\cdot}043 = 0{\cdot}677 \text{ Å} \\ O^{2-} & r = 1{\cdot}35 - 0{\cdot}081 = 1{\cdot}296 \text{ Å} \\ \hline \multicolumn{2}{l}{\text{Abstand } (ZnO)_{KZ=4} = 1{\cdot}946 \text{ Å}.} \end{array}$$

Setzen wir den Atomabstand $(Zn-O) = 1{\cdot}946$ Å in Gleichung (4) ein, so berechnen wir für ein SiO_2-ähnliches Glas der hypothetischen Zusammensetzung „ZnO_2“ ein Molvolumen von 31·46 cm³.

Im P_2O_5-Glas ist der Abstand $P-O$, wenn man nur die hier in Frage kommenden gleichzeitig zwei PO_4-Tetraedern angehörenden O^{2-}-Atome berücksichtigt, $0{\cdot}36 + 1{\cdot}14$[4]) $= 1{\cdot}50$ Å. Hieraus folgt nach Gleichung (4) für ein SiO_2-ähnliches Glas der hypothetischen Zusammensetzung „PO_2“ ein Molvolumen von 24·25 cm³.

---

1) E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) **48** (1940) 91. 2) V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Mineral. **15** (1931) 73. 3) Es wurde die verhältnismäßig kleine Abstandsverminderung von 6% angenommen, weil in diesem Fall nur die Zn-Atome von 4 Anionen umgeben sind, die O-Atome dagegen von 2 Zn-Atomen. 4) Siehe oben.

Faßt man das Glas der Zusammensetzung $ZnO \cdot P_2O_5$, wie oben erwähnt, als Mischung der beiden „Glaskomponenten" $ZnO_2 + 2\,PO_2$ auf, so erhält man, sofern beim Mischen keine Volumänderung erfolgt, für das $ZnO \cdot P_2O_5$-Glas ein Molvolumen von $31{\cdot}46 + 2 \cdot 24{\cdot}25 = 79{\cdot}96$ cm³. Dies ergibt für ein Mol der „Oxydmischung" $MV = 39{\cdot}98$ cm³ oder bezogen auf zwei Sauerstoffatome $MV = 26{\cdot}65$ cm³. Gefunden wurde (vgl. Tabelle 2) für das Glas mit 50 Mol-% P_2O_5 79·23 bzw. 26·41 cm³. Das berechnete Molvolumen ergibt mit dem Molgewicht von $ZnO \cdot P_2O_5$ (= 223·34) für die Dichte dieses Glases den Wert $S = 2{\cdot}79$. Gefunden wurde 2·81. Die Übereinstimmung ist also gut.

Die Ionenradien von Zn^{2+} und O^{2-} im „ZnO_2"-Glas sind (siehe oben) 0·677 bzw. 1·269 Å. Diese Ionenradien ergeben mit Gleichung (3) folgende Molrefraktion des gelösten ZnO:

Zn^{2+}	0·49 cm³
O^{2-}	4·78 „
MR_{ZnO}	5·27 cm³

Die scheinbare Molrefraktion von ZnO im $ZnO \cdot P_2O_5$-Glas berechnet sich hiernach aus den Ionenradien zu 5·27 (gefunden 5·46).

Zusammen mit der bekannten Molrefraktion des P_2O_5-Glases (18·65 cm³) berechnen wir also aus den Ionenradien für das $ZnO \cdot P_2O_5$-Glas bezogen auf ein Mol der Oxydmischung

$$MR = \frac{18{\cdot}65 + 5{\cdot}27}{2} = 11{\cdot}96 \text{ cm}^3$$

(gefunden 12·05). Die Werte $MV = 39{\cdot}98$ und $MR = 11{\cdot}96$ ergeben, eingesetzt in die bekannte Gleichung von LORENZ-LORENTZ für das $ZnO \cdot P_2O_5$-Glas $n = 1{\cdot}512$, während $n = 1{\cdot}518$ gefunden wurde. In Tabelle 3 sind die für das Glas mit 50 Mol-% P_2O_5 und 50 Mol-% ZnO aus den Ionenradien berechneten und die beobachteten Daten nochmals zusammenfassend einander gegenübergestellt:

Tabelle 3. Eigenschaften des $ZnO \cdot P_2O_5$-Glases.

	gef.	ber.
MV für 1 Mol der Oxyde	39·6	39·98
S	2·81	2·79
$(MR)_{Glas}$	12·05	11·96
$MR_{ZnO\ gelöst}$	5·46	5·27
n_D	1·518	1·512

Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung ist mithin sehr gut. Hiernach ist wohl sehr wahrscheinlich gemacht, daß das Glas der Zusammensetzung $ZnO \cdot P_2O_5$ tatsächlich eine SiO_2- bzw. cristobalitähnliche Struktur besitzt und formelmäßig etwa als $ZnO_2 \cdot 2\ PO_2$ wiedergegeben werden kann.

4. Glasmischungen mit null bis 50 Mol-% *ZnO*.

Die Gläser mit einer Zusammensetzung von null bis 50 Mol-% ZnO muß man somit als Mischungen des P_2O_5-Glases mit einem Glas $ZnO_2 \cdot 2\ PO_2$ auffassen.

Beide Strukturkomponenten dieser Glasmischungen, also sowohl P_2O_5 als auch $ZnO_2 \cdot 2\ PO_2$ haben nach obigen Ausführungen offenbar SiO_2-ähnliche Struktur. Würden sich die beiden Strukturkomponenten ohne Volumenänderung mischen, so müßten wir für die Volumina der Mischungen in Abb. 2 die gestrichelte Gerade a' erhalten. Wir erkennen aus der Abb. 2, daß beim Mischen dieser beiden Komponenten in Wirklichkeit eine geringe Kontraktion erfolgt, etwa ähnlich wie im System B_2O_3—SiO_2[1]). Die berechneten additiven Volumenwerte ergeben für die Dichten (Abb. 1) die gestrichelte Kurve b', die den gefundenen Dichtewerten bereits recht nahe kommt, während die bei Einlagerung der Zn^{2+}-Ionen nach Gleichung (2) berechneten Dichtewerte eine bedeutend stärkere Zunahme der Dichte dieser Gläser mit dem ZnO-Gehalt ergaben (Kurve b).

Additivität der Molvolumina (Kurve a in Abb. 2) und Additivität der Molrefraktionen der Glaskomponenten P_2O_5 und $ZnO_2 \cdot PO_2$ ergeben zusammen für die Lichtbrechung dieser Mischungen die gestrichelte Kurve c' in Abb. 1.

Die Abweichung der auf diese Weise berechneten gestrichelten Kurven b' und c' (Abb. 1) von den beobachteten Werten ist nur bedingt durch die in Wirklichkeit nicht streng additiven Molvolumina der Glasmischungen von P_2O_5 mit $ZnO_2 \cdot PO_2$ (Abb. 2).

5. Die Glasmischungen mit mehr als 50 Mol-% *ZnO*.

Aus dem bisherigen ergibt sich auch zwanglos die Erklärung für die Knicke auf den gefundenen Kurven der Dichte bzw. Molvolumina und der Lichtbrechung. Von null bis 50 Mol-% ZnO haben wir Mischungen der Komponenten P_2O_5 und $ZnO_2 \cdot PO_2$, in denen

[1]) A. Cousen und W. E. S. Turner, zitiert bei E. Kordes, III. Mitteilung, loc. cit., S. 174.

die Zn-Ionen im idealen Grenzfall alle nur tetraedrisch von je vier Sauerstoffatomen umgeben sind. Hier vertreten die Zn-Atome mithin strukturell P^{5+}-Atome. Diese Glasmischungen sind vielleicht vergleichbar mit den im kristallisierten Zustand so verbreiteten Substitutionsmischkristallen. Die Glasmischung mit 50 Mol-% ZnO würde bei dieser Betrachtungsweise gewissermaßen einem gesättigten Mischkristall entsprechen, indem bei dieser Zn-Konzentration gerade sämtliche Sauerstofftetraeder im Zentrum mit Kationen (P^{5+} bzw. Zn^{2+}) besetzt worden sind.

Die Glasmischungen von $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$ mit überschüssigem ZnO müssen sich dagegen nach den bisherigen Ausführungen strukturell von den sauren Zinkphosphatgläsern erheblich unterscheiden. Diese basischen Gläser mit mehr als 50 Mol-% ZnO wird man vergleichen können mit den sauren Gläsern eines Systems $SiO_2 - MO$, in dem MO ein basisches Oxyd bedeutet. Bei solchen Gläsern befinden sich die basischen Kationen M^{2+} nach ZACHARIASEN in den Hohlräumen des locker gebauten $Si-O$-Gerüstes und werden im allgemeinen von mehr als vier O-Atomen umgeben. Ähnlich dürfte der Aufbau der basischen Zinkphosphatgläser sein. Bis 50 Mol-% ZnO werden die Zn-Atome in der Weise in das Sauerstoffgerüst eingebaut, daß sie mehr oder weniger den P^{5+}-Atomen gleichwertige Positionen einnehmen. Die überschüssigen Zn-Atome, die bei einem höheren Gehalt als 50 Mol-% ZnO noch im Glas gelöst werden, dürften dagegen im letzteren wohl ähnlich in den Hohlräumen des $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$-Grundglases eingelagert werden, wie die basischen Kationen in üblichen sauren Gläsern eines Systems $SiO_2 - MO$.

Will man also die Volumina der Gläser mit mehr als 50 Mol-% ZnO berechnen, so muß man sich diese Gläser als aus den beiden Strukturkomponenten $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$ und ZnO aufgebaut denken, wobei $ZnO \cdot P_2O_5$ bzw. $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$ bei der Konzentrationsangabe drei Molekülen SiO_2 gleichzusetzen ist. Hier muß bei Einlagerung der hinzukommenden Zn-Atome des freien ZnO die in der II. Mitteilung für Silicatsysteme abgeleitete allgemeingültige Gleichung:

$$(MV)_{\text{Glas}} = (MV)_{SiO_2\text{-Glas}} \cdot \frac{x\,SiO_2 + 1}{2} \cdot \frac{[\Sigma r^3(O^{Si}, O^{Si\,M}, M)]_{\text{Glas}}}{[2\,r^3(O^{Si})]_{SiO_2\text{-Glas}}} \tag{6}$$

im Prinzip anwendbar sein. Die Rolle des SiO_2-Glases übernimmt hier die Strukturkomponente $ZnO \cdot P_2O_5$ bzw. $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$, so daß die Zn- und P-Atome dieser Komponente als Ersatz für Si zu denken sind. Es sind dann diejenigen Sauerstoffatome, die entsprechend den

O^{Si}-Atomen Sauerstoffbrücken zwischen zwei PO_4- oder einem PO_4- und einem ZnO_4-Tetraeder bilden, zu unterscheiden von solchen Sauerstoffatomen, die nur an ein O-Tetraeder und zugleich auch an ein eingelagertes Zn-Atom gebunden sind (entsprechend den $O^{Si,\,M}$-Atomen). Von den in extrembasischen Mischungen noch hinzukommenden O^M-Atomen, die nur an die eingelagerten M-Atome gebunden sind[1]), soll hier abgesehen werden, da solche ZnO-reiche Gläser nicht mehr glasig erhalten werden können.

Wir wollen nunmehr an Hand der Gleichung (6) die Molvolumina der Gläser mit mehr als 50 Mol-% ZnO berechnen. Hierzu müssen wir das entsprechende Molvolumen des $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$-Glases, bezogen auf zwei Sauerstoffatome, einsetzen. Gefunden wurde für dieses Glas mit 50 Mol-% ZnO der Wert 26·41 cm³ (vgl. Tabelle 2), berechnet wurde dagegen mit Hilfe der Ionenradien (vgl. S. 204) 26·65 cm³. Die für Gleichung (6) in Frage kommenden Ionenradien sind insgesamt folgende:

1. Für die den O^{Si}-Atomen entsprechenden Brückensauerstoffatome des aus PO_4- und ZnO_4-Tetraedern bestehenden Gerüstes erhalten wir den mittleren Ionenradius auf folgende Weise:

Die O-Atome des hypothetischen PO_2-Glases hatten (vgl. den vorherigen Abschnitt) den Radius 1·14 Å. Die O-Atome im hypothetischen ZnO_2-Glas den Radius 1·269 Å. Beachten wir, daß im $ZnO \cdot P_2O_5$-Glas entsprechend der Formel $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$ doppelt soviel O^P-Atome als O^{Zn}-Atome vorhanden sind, so beträgt der mittlere Radius der O-Atome in diesem Glase 1·183 Å.

2. Die den $O^{Si,\,M}$ entsprechenden O-Atome der O-Tetraeder, die zugleich an ein überschüssiges eingelagertes Zn-Atom gebunden sind, werden einen Ionenradius haben, dessen Größe zwischen den Radien der O-Atome im ZnO und im $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$-Glas liegt. Wegen der praktisch konstanten scheinbaren Molrefraktion des ZnO in diesen Gläsern (5·46) darf angenommen werden, daß das im $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$-Glas gelöste überschüssige ZnO mit konstanten O- und Zn-Radien am Glasvolumen teilnimmt.

Der mittlere Ionenradius im $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$-Glas beträgt nach 1. 1·183 Å. Der O-Radius im gelösten ZnO beträgt auf Grund seiner scheinbaren Molrefraktion 1·260 Å (vgl. 2. Abschnitt) bis etwa 1·269 Å (vgl. 3. Abschnitt), je nachdem wie man die Polarisation und die

[1]) E. Kordes, I. Mitteilung, loc. cit., S. 23.

Koordinationszahl bei der Berechnung der Radiengröße berücksichtigt.

Die Werte 1·183 Å und 1·269 Å geben angenähert die Grenzwerte für den Radius der den $O^{Si, M}$ entsprechenden Sauerstoffatome dieser Gläser an. Wir bilden den Mittelwert und erhalten für den Radius der Sauerstoffatome, deren eine Valenz von den eingelagerten Zn-Atomen abgesättigt wird, den angenäherten Wert $r = 1{\cdot}226$ Å.

3. Der Ionenradius von Zn bei $KZ = 6$ ist 0·72 Å, bei $KZ = 4$ 0·677 Å (vgl. 3. Abschnitt). Die überschüssigen eingelagerten Zn-Atome dürften daher einen Radius haben, der dem Mittelwert 0·70 Å nahekommt.

4. Die im Sauerstofftetraedergerüst des $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$-Glases enthaltenen Zn-Atome haben den für $KZ = 4$ berechneten Radius 0·677 Å (vgl. 3. Abschnitt). Somit sind uns nunmehr sämtliche Ionenradien der in diesem Konzentrationsbereich der Zinkphosphatgläser vorhandenen Atomarten gegeben.

In Gleichung (6), die für Silicatgläser abgeleitet wurde, konnte das Eigenvolumen der innerhalb der O-Tetraeder befindlichen sehr kleinen Si-Atome vernachlässigt werden, da sie im vorhandenen Hohlraum zwischen den vier O-Atomen voll Platz finden. Bei den PO_4-Tetraedern gilt das gleiche für die P^{5+}-Atome. Anders ist es dagegen bei den ZnO_4-Tetraedern des $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$-Glases. Hier sind die Zn-Atome so groß, daß ihr Radius mitberücksichtigt werden muß und zwar sowohl im Zähler als auch im Nenner der letzten Quotienten der Gleichung (6). Im Glas $ZnO \cdot P_2O_5$ bzw. $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$ sind nur ein Drittel sämtlicher Kationen Zn-Atome. Da die Gleichung (6) sich auf das Volumen von einem Mol MO_2 bezieht, so ist das Eigenvolumen von nur einem Drittel Mol Zn-Atome im Nenner des letzten Quotienten auf der rechten Seite von Gleichung (6) einzusetzen. Dieser Nenner, der in Gleichung (6) die Gestalt:

$$[2\,r^3\,(O^{Si})]_{\mathrm{Glas}}$$

hat, d. h. nur die Kuben der Radien von zwei O^{Si}-Atomen enthält, muß daher im Fall unserer Zinkphosphatgläser lauten:

$$[2\,r^3\,(O) + {}^1/_3\,r^3\,(Zn)]_{MO_2\text{-Glas}},$$

wenn $r^3\,(O)$ die dritte Potenz des Radius der Brückensauerstoffatome und $r^3\,(Zn)$ entsprechend der im Sauerstoffgerüst enthaltenen Zn-Atome mit $KZ = 4$ bedeutet.

In der Summe Σr^3 der in Frage kommenden Ionenradien ist die in einem Mol der Oxydmischung enthaltene Anzahl der einzelnen Atomarten zu berücksichtigen.

Für das Glas mit 35 Mol-% P_2O_5 und 65 Mol-% ZnO sei die Berechnung des Molvolumens als Beispiel im einzelnen hier aufgeführt.

Das „Molekulargewicht" bzw. das Gewicht eines Mols dieser Oxydmischung beträgt $M = 102·6$. Obige Zusammensetzung ergibt umgerechnet:

$$53·85 \text{ Mol-\%}\ ZnO \cdot P_2O_5 + 46·15 \text{ Mol-\%}\ ZnO$$

oder, wenn man die Komponente $ZnO \cdot P_2O_5$ bzw. $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2 = 3\,MO_2$ setzt:

$$77·9 \text{ Mol-\%}\ MO_2 + 22·1 \text{ Mol-\%}\ ZnO.$$

Es sind also 22·1 Mole von überschüssigem ZnO in 79·9 Molen MO_2-Glas gelöst, wenn hier $M = 2/3\,P^{5+} + 1/3\,Zn^{2+}$ gesetzt wird.

x ist in Gleichung (6) hier 0·779. Die Summe der Kuben der in Frage kommenden Atome im Glas beträgt nach Einsetzen der unter 1. bis 4. aufgeführten Ionenradien 3·170. Der Nenner $[2\,r^3\,(O) + 1/3\,r^3\,(Zn)]_{MO_2\text{-Glas}}$ beträgt: $2 \cdot 1·183^3 + 1/3 \cdot 0·677^3 = 3·42$. Wir erhalten somit: $(MV)_{\text{Glas}} = (MV)_{MO_2\text{-Glas}} \cdot 0·825$.

Mit dem gefundenen Molvolumen des $ZnO \cdot P_2O_5$-Glases von 26·41 cm³ (bezogen auf zwei O-Atome) erhalten wir demnach für diese Glasmischung: $(MV)_{\text{Glas}} = 21·76$ cm³ und mit dem berechneten Molvolumen des $ZnO \cdot P_2O_5$-Glases von 26·65 cm³ entsprechend:

$$(MV)_{\text{Glas}} = 21·97.$$

Umgerechnet auf ein Mol der Oxydmischung von P_2O_5 und ZnO erhalten wir für die Glasmischung mit 65 Mol-% ZnO:

$$(MV)_{\text{Glas}} = 21·76 : 0·740 = 29·41 \text{ cm}^3.$$
$$(MV)_{\text{Glas}} = 21·97 : 0·740 = 29·70 \text{ cm}^3.$$

Hieraus erhalten wir für das Glas mit 65 Mol-% ZnO die beiden Dichtewerte 3·50 bzw. 3·46.

Die so berechneten Molvolumina und Dichten stimmen mit den experimentellen Werten von etwa 29·2 bzw. 3·51 sehr nahe überein.

Die Molrefraktion der Gläser des Systems P_2O_5—ZnO entspricht praktisch der Summe der Molrefraktionen beider Oxyde, wobei die Molrefraktion des reinen P_2O_5-Glases (18·65) und die scheinbare Molrefraktion des gelösten ZnO (5·46) einzusetzen sind. Somit ergibt sich für unsere Glasmischung $MR = 10·08$. Nach der Gleichung von Lorenz-Lorentz erhalten wir mit $MR = 10·08$ und $MV = 29·41$ bzw. 29·70 die Lichtbrechung $n_D = 1·601$ bzw. 1·596.

Das Glas mit 64·85 Mol-% ZnO ergab experimentell $n_D = 1·606$, also einen Wert, der dem für 65 Mol-% ZnO berechneten recht nahe kommt (Differenz nur 0·3%).

Auch bei Benutzung der aus den Ionenradien theoretisch erhaltenen scheinbaren Molrefraktion von ZnO (5·36, statt gefunden 5·46) würden wir einen sehr ähnlichen Wert für die Lichtbrechung obigen Glases berechnen.

In derselben Weise, wie soeben ausführlich gezeigt wurde, sind nach Gleichung (6) auch noch für weitere Glasmischungen mit mehr als 50 Mol-% ZnO die Molvolumina und hieraus wiederum die Dichten, sowie vermittelst der Molrefraktion auch die Brechungsquotienten theoretisch berechnet worden.

In Abb. 1 und 2 sind die bis 75 Mol-% ZnO theoretisch berechneten Kurven der Molvolumina, Dichten und Lichtbrechung gestrichelt dargestellt worden (Kurven a'', b'' und c''). Sie fallen mit den Meßwerten nahezu zusammen.

Schluß.

Überblickt man nunmehr in den beiden Abb. 1 und 2 den Gesamtverlauf der gefundenen Meßwerte und vergleicht ihn mit den berechneten Kurven, so ist sehr deutlich folgendes zu erkennen. Die im 2. Abschnitt nach Gleichung (2) zwischen null und 50 Mol-% ZnO berechneten Molvolumina der Gläser sind viel zu niedrig und ergeben für die Dichte und Lichtbrechung viel zu hohe Werte. Diese Abweichung der Berechnung wies bereits darauf hin, daß die Strukturen der Zinkphosphatgläser in diesem Mischungsbereich von dem der üblichen aus einem sauren und einem basischen Oxyd gebildeten Gläser abweichen muß. Diese Vermutung wurde noch durch den bei 50 Mol-% auf den Kurven von S, MV und n auftretenden Knick verstärkt. Auch die beim Zerreiben beobachtete Härte der Zinkphosphatgläser erschien gegenüber den Bleiphosphatgläsern oder anderen kristallisierten Phosphaten recht hoch. Die im 3. und 4. Abschnitt entworfene Struktur der Gläser des Systems $P_2O_5—ZnO$ gestattet dagegen, bereits allein mit Hilfe der Ionenradien der in diesen Gläsern enthaltenen Atomarten den gesamten Verlauf der beobachteten Kurven von S, MV und n_D nahezu richtig zu berechnen. Die zwischen null und 50 Mol-% auftretende geringe Volumenkontraktion beim Mischen der Glaskomponenten P_2O_5 und $ZnO \cdot P_2O_5$ konnte bei der Berechnung nicht mitberücksichtigt werden. Diese

Kontraktion verursacht den zwischen null und 50 Mol-% merklichen Unterschied zwischen den berechneten und gefundenen Werten der Lichtbrechung und der Dichte. Doch auch in diesem Konzentrationsbereich liegen die Messungen noch recht nahe bei den Kurven, die unter der Annahme einer SiO_2-ähnlichen Struktur des $ZnO \cdot P_2O_5$-Glases berechnet wurden.

Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß das hier entworfene Modell der Glasmischungen bis zu 50 Mol-% ZnO nicht streng gilt, sondern in Wirklichkeit eine Mischung zweier Strukturen vorliegt, indem nicht alle Zn-Atome „Gerüstatome" sind, sondern ein kleinerer Teil derselben auch in den Hohlräumen des Sauerstoffgerüstes des Glases eingelagert wird. Hiermit wäre die kleine Volumenkontraktion zwanglos zu erklären.

Der Verlauf der Kurven bei mehr als 50 Mol-% ZnO läßt sich mit dem im 3. und 4. Abschnitt diskutierten Strukturmodell mit Hilfe der Ionenradien ausgezeichnet theoretisch berechnen. Die berechneten Werte der Molvolumina, Dichten und Lichtbrechung sind hierbei bei der Benutzung der experimentell gefundenen Molvolumen des $ZnO \cdot P_2O_5$-Glases (26·41) praktisch übereinstimmend mit den gemessenen Werten. Benutzt man dagegen das allein mit den Ionenradien theoretisch berechnete Molvolumen des $ZnO \cdot P_2O_5$-Glases (26·65), so erhält man eine etwas weniger gute Übereinstimmung. Doch sind auch hier die Abweichungen von den gefundenen Kurven nur sehr gering.

Im 1. Abschnitt war bereits hervorgehoben, daß die scheinbare Molrefraktion in den Phosphatgläsern im Gegensatz zu PbO nicht der Summe der Ionenrefraktionen der freien Zn^{2+}- und der O-Atome im reinen P_2O_5-Glas entspricht und zwar auch nicht bei geringen Konzentrationen von ZnO. Dieses den ursprünglichen Erwartungen nicht entsprechende Verhalten des ZnO ist durch die oben gegebene Aufklärung der anormalen Struktur dieser Gläser ohne weiteres verständlich. Verbleibt doch im Gegensatz zu den Bleiphosphatgläsern auch in den ZnO-armen Phosphatgläsern stets noch ein Teil der O-Atome unter dem polarisierenden Einfluß der Zn-Atome. Dieser polarisierende Einfluß fällt bei den in den Hohlräumen eingelagerten und viel größeren Pb^{2+}-Ionen in den Bleiphosphatgläsern fort.

Wenn auch von den eigenartigen Gläsern des Systems P_2O_5—ZnO noch keine röntgenographische Strukturuntersuchung vorliegt, so

dürfte die vorliegende physikalisch-chemische Untersuchung bereits folgende Struktur der Gläser dieses Systems sehr wahrscheinlich gemacht haben:

1. P_2O_5 und $ZnO \cdot P_2O_5$ bilden Gläser, deren Feinbau dem des SiO_2-Glases bzw. dem des Cristobalits sehr ähnlich ist. Im $ZnO \cdot P_2O_5$-Glas sind die Zn^{2+}-Atome ebenso wie die P^{5+}-Atome tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben. Demnach kann die Struktur dieses Glases etwa durch die chemische Formel $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$ wiedergegeben werden.

2. Bis 50 Mol-% ZnO kann man die Gläser als Mischungen der beiden cristobalitähnlich gebauten Strukturkomponenten P_2O_5 und $ZnO \cdot P_2O_5$ auffassen. In diesen Glasmischungen befinden sich im Idealfall sämtliche Zn-Atome im Zentrum von Sauerstofftetraedern.

3. Gläser mit mehr als 50 Mol-% ZnO sind derart gebaut, daß das überschüssige ZnO in dem Grundglas $ZnO_2 \cdot 2\,PO_2$ in ähnlicher Weise gelöst wird, wie ein basisches Oxyd MO im SiO_2-Glas. Bei den Gläsern mit mehr als 50 Mol-% ZnO befindet sich mithin ein Teil der Zn-Atome im Zentrum von O-Tetraedern, während der Rest der Zn-Atome, wie bei anderen Gläsern üblich, als basisches Kation in den Hohlräumen des Sauerstoffgerüstes eingelagert wird.

Unter Annahme dieser Struktur der Zinkphosphatgläser lassen sich die Dichten bzw. Molvolumina, die Molrefraktion und Lichtbrechung dieser Gläser bis 50 Mol-% ZnO mit großer Annäherung und bei mehr als 50 Mol-% ZnO in bester Übereinstimmung mit den Messungen vermittelst der Ionenradien theoretisch berechnen. Durch obige Strukturdeutung wird zugleich der Knick auf den Kurven bei 50 Mol-% ohne weiteres erklärt.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der Carl-Zeiß-Stiftung (Jena) durchgeführt. Der genannten Stiftung spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig Nr. 413.

Anreicherung der Chlorisotopen durch Bestrahlung von Chlordioxyd bei niedrigem Druck*)[1].

(Beitrag zur Photochemie des Chlordioxyds.)

Von

Werner Kuhn, Hans Martin und **K. H. Eldau.**

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 13. 6. 41.)

Anschließend an eine Diskussion der Stoffeigenschaften, welche die photochemische Trennung von Isotopen einerseits ermöglichen, andererseits herabmindern, wird gesagt, daß Chlordioxyd (ClO_2) eine Substanz sein dürfte, mit der bei Benutzung einer geeigneten Lichtquelle gute Ergebnisse erwartet werden können.

Es wird darauf eine Apparatur beschrieben, mittels deren sehr reines Chlordioxyd dargestellt und unter einem Drucke von etwa 0·2 mm *Hg* mit praktisch reinem Lichte der Quecksilberlinien 3650·15, 3654·83 und 3663·27 Å bei Vermeidung von Reaktionsketten bestrahlt werden kann und welche gestattet, das dabei freigesetzte Chlor von unverändertem Chlordioxyd zu trennen.

In den mit der Apparatur ausgeführten Versuchen wird einerseits festgestellt, daß die Quantenausbeute unter den gewählten Versuchsbedingungen tatsächlich ungefähr gleich 1 ist und daß als Zersetzungsprodukte praktisch ausschließlich Chlor und Sauerstoff gebildet werden. Andererseits wird in dem photochemisch freigesetzten Chlor eine Verminderung des Atomgewichts um 0·016 Einheiten gegenüber gewöhnlichem Chlor festgestellt.

Das geringe Ausmaß der erzielten Trennung wird darauf zurückgeführt, daß von den drei genannten Quecksilberlinien nur die dritte mit einer Absorptionsbande von $Cl^{35}O_2$ genau zusammenfällt und daß die anderen Linien, welche sich weniger eignen, im Gegensatz zu vorhandenen Literaturangaben eine Intensität besitzen, welche die der „geeigneten" Linie zusammen etwa um einen Faktor 4 übertrifft.

Durch Versuche von W. Kuhn und H. Martin ist vor einigen Jahren gezeigt worden, daß es möglich ist, Phosgendampf mit monochromatischem ultraviolettem Lichte in Chlor und Kohlenoxyd zu spalten, und zwar in solcher Weise, daß das Mischungsverhältnis der Chlorisotopen in dem photochemisch freigesetzten Chlor von dem des gewöhnlichen Chlors abweicht[2]). Diese teilweise Isotopentrennung beruhte darauf, daß die Absorptionsbanden von Molekülen, in welchen

*) Herrn Professor Bodenstein zum 70. Geburtstag gewidmet. [1]) D 8.
[2]) W. Kuhn und H. Martin, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 93.

leichte Chlorisotopen enthalten sind, etwas getrennt liegen von den Absorptionsbanden analoger Moleküle, welche schwere Chlorisotopen enthalten. Das hat zur Folge, daß in einem Gasgemisch die von analogen Molekülen mit verschiedener Isotopenzusammensetzung herrührenden Absorptionsbanden getrennt nebeneinander festgestellt werden können. Ist der Abstand dieser von analogen Molekülen herrührenden Banden groß genug, so ist es weiter möglich, in dem Gasgemisch Licht zur Absorption zu bringen, welches nur von Molekülen mit einer bestimmten Isotopenkombination absorbiert wird. Falls dann weiter die zur Lichtabsorption veranlaßten Molekülindividuen photochemisch zerfallen, so erkennt man, daß durch die monochromatische Bestrahlung des aus isotopen Molekülsorten bestehenden Gasgemisches tatsächlich eine Isotopentrennung geleistet wird. Es kommt nämlich, um die Trennung tatsächlich durchzuführen, nur noch darauf an, die photochemischen Zerfallsprodukte von der unzersetzt gebliebenen Substanz auf chemischem oder physikalischem Wege abzutrennen.

Die erwähnten Versuche mit Phosgendampf hatten nun ergeben, daß eine teilweise Isotopentrennung auf photochemischem Wege wirklich erreicht wird; doch zeigte sich, daß der Trennungsgrad klein war. Die Gründe, welche für die Unvollständigkeit der in einem Arbeitsgang erzielbaren Trennung maßgebend sind, ließen sich durch die folgenden Punkte zusammenfassen:

1. Vorhandensein eines kontinuierlichen Untergrundes im Absorptionsspektrum.

2. Vorhandensein einer nur endlichen Zerfallswahrscheinlichkeit der angeregten Moleküle.

3. Teilweise Überdeckung, d. h. unvollständige Aufspaltung der Bändchen in Isotopenkomponenten.

Im einzelnen sei hierzu bemerkt, daß im Absorptionsspektrum des Phosgens tatsächlich ein starker kontinuierlicher Untergrund vorhanden ist. Die ihm entsprechende Lichtabsorption kann keine Isotopentrennung liefern. Das anderweitig, etwa durch Betätigung der gleichzeitig vorhandenen Bandenabsorption entstehende reine Isotop wird daher mit einer der Kontinuumabsorption entsprechenden Menge gewöhnlichen Zerfallsproduktes vermischt.

Vorerst ist dabei angenommen, daß die Bandenabsorption mit gleicher Quantenausbeute wie die ihr überlagerte kontinuierliche Absorption zu einem chemischen Zerfall führt. Das ist eine Voraus-

setzung, die beim Phosgen wahrscheinlich auch nicht erfüllt ist. Es konnte nämlich gezeigt werden, daß bei Bestrahlung von Phosgen mit der Aluminiumlinie 2816·179 die dem kontinuierlichen Untergrund entsprechende Lichtabsorption eine Quantenausbeute Eins, die der Bandenabsorption entsprechende Lichtabsorption dagegen nur eine Quantenausbeute 0·2 bis 0·3 liefert[1]). Die Vermischung des erwarteten Isotopenpräparates mit gewöhnlichem Zerfallsprodukt wird natürlich durch die besonders gute Ausbeute, mit welcher das gewöhnliche Zerfallsprodukt geliefert wird, weiter verstärkt.

Eine ähnliche, herabsetzende Wirkung auf den Trenneffekt hat schließlich der letzte der vorhin genannten Punkte, nämlich die gegenseitige Überdeckung der den isotopen Molekülen angehörenden Bändchen. Wenn eine solche Überdeckung vorhanden ist, so können überhaupt keine reinen Isotope photochemisch freigemacht werden. Eine Überlagerung der von verschiedenen isotopen Molekülen herrührenden Absorptionsbändchen war zwar bei der vorhin genannten Aluminiumlinie kaum vorhanden, wohl aber bei Verwendung einer gewissen Berylliumlinie ($\lambda = 2651$), die weiter im Ultravioletten liegt und die mit einem bereits stark verbreiterten und daher vom Nachbarbändchen bereits teilweise überdeckten Phosgenbändchen koinzidiert. Bei den noch nicht veröffentlichten Bestrahlungsversuchen mit dieser Berylliumlinie war es tatsächlich möglich, den eingetretenen Trenneffekt allein durch genauere Analyse des Grades der Überdeckung quantitativ zu deuten[2]). Im Bereiche der genannten Berylliumlinie 2651 Å ist die Verbreiterung der Absorptionsbanden durch Prädissoziation so groß, daß mit einer äußerst kurzen Lebensdauer der angeregten Moleküle und daher mit einer für Untergrund und diskontinuierliche Absorption gleichen Quantenausbeute zu rechnen ist.

Während also bei der Aluminiumlinie 2816·179 die Schärfe der Absorptionsbanden keine Überlagerung benachbarter Banden, dafür aber eine kleine Zerfallswahrscheinlichkeit der die Bandenabsorption ausübenden Moleküle bewirkt, haben wir bei der Berylliumlinie 2651 zwar eine gute Zerfallswahrscheinlichkeit der angeregten Moleküle, dafür aber infolge der starken Bandenverbreiterung eine Überlappung

---

[1]) Noch unveröffentlichte Versuche, die vor einiger Zeit von W. Kuhn, H. Martin und W. Oettinger durchgeführt wurden. [2]) Die diesbezüglichen Messungen sollen demnächst zusammen mit den von H. Martin und W. Kuhn durchgeführten Versuchen über die Bestrahlung von Phosgen mit Berylliumlicht veröffentlicht werden.

und damit ebenfalls eine Verschlechterung des photochemischen Isotopentrenneffektes. Wie man sieht, handelt es sich bei allen diesen drei Erscheinungen um Effekte, welche die photochemische Isotopentrennung stören und welche, sobald man sich für das Phosgen als Versuchssubstanz entschlossen hat, grundsätzlicher Natur, d. h. durch geschickte Versuchsanordnung nicht zu beseitigen sind.

In einem gewissen Gegensatz zu diesen grundsätzlichen Störungen würden andere stehen wie z. B.:

a) Unvollständige Monochromasie des eingestrahlten Lichtes.

b) Unvollständige Koinzidenz der eingestrahlten Wellenlänge mit der ins Auge gefaßten Absorptionsbande.

c) Das Auftreten von Reaktionsketten oder anderen schädlichen Folgereaktionen.

Solche vermeidbare Störungen waren, soviel wir beurteilen können, bei den Versuchen mit Phosgen als Versuchssubstanz ausgeschaltet. Auch in anderen Fällen wird man sie durch Aufwendung von genügend Sorgfalt vermeiden können.

Von theoretischem und praktischem Interesse ist daher die Frage, ob die unter 1, 2 und 3 genannten, beim Phosgen wesentlichen Schwierigkeiten bei Wahl einer anderen Versuchssubstanz in gleichem Maße auftreten oder aber herabgemindert werden könnten. Durch die nachfolgenden Betrachtungen und Versuche soll gezeigt werden, daß es tatsächlich möglich sein dürfte, Substanzen zu finden, bei welchen die durch die optischen Eigenschaften bedingten Schwierigkeiten wesentlich herabgemindert sind.

Um solche Substanzen zu finden, haben wir die Absorptionsspektren einer Reihe von Substanzen, bei welchen Isotopieeffekte festgestellt sind, genau durchgesehen. Dabei zeigte sich, daß das Chlordioxyd ClO_2 eine in unserem Sinne besonders geeignete Substanz sein müßte.

Charakterisierung des Chlordioxyds als geeignete Versuchssubstanz.

Das Spektrum des Dampfes von Chlordioxyd ist von verschiedenen Autoren untersucht worden[1]). Zufolge dieser Arbeiten sind die einzelnen Schwingungsbanden des ClO_2 zum Teil

[1]) C. F. Goodeve und C. P. Stein, Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 738. Goodeve-Wallace, Trans. Faraday Soc. **26** (1930) 259. W. Finkelnburg und H. J. Schumacher, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 704. H. C. Urey und H. L. Johnston, Physic. Rev. **38** (1931) 2131. Z. W. Ku, Physic. Rev. **44** (1933) 376.

außerordentlich intensiv, und es zeigt sich, daß eine kontinuierliche Absorption wenigstens im langwelligen Spektralbereich praktisch überhaupt nicht vorhanden ist. Die Absorption beginnt etwa bei 5700 Å, erreicht ein hohes Maximum in der Gegend von 3360 Å und nimmt dann wiederum ab, um bei 2600 Å fast Null zu werden. Im langwelligen Teil des Spektrums werden besonders scharfe Schwingungsbanden mit Rotationsfeinstruktur beobachtet. Die Feinstruktur verschwindet von 3750 Å ab, was bekanntlich auf das Eintreten von Prädissoziationsvorgängen schließen läßt. Im kurzwelligen Teil des Spektrums ist diese mit Bandenverbreiterung verknüpfte Erscheinung so überwiegend geworden, daß dort selbst die Schwingungsstruktur des Spektrums undeutlich wird und in kontinuierliche — allerdings, wie gesagt, schwächer werdende — Absorption übergeht.

Es ist interessant, den Übergang von den Banden mit Feinstruktur über die Prädissoziation in die kontinuierliche Absorption beim Phosgen einerseits, beim Chlordioxyd andererseits zu vergleichen: Der genannte Übergang findet in beiden Fällen beim Übergang zum kurzwelligen Spektralgebiet statt. Beim Phosgen ist aber der Übergang in das Gebiet kontinuierlicher Absorption mit einem gewaltigen Ansteigen des Zahlenwertes des Absorptionskoeffizienten verbunden, beim Chlordioxyd dagegen mit einer Abnahme der Absorptionsintensität. Nach Betrachtungen von W. Kuhn und H. Martin dürfte dieser Unterschied eng mit dem schon erwähnten Befunde zusammenhängen, daß im Gebiet, in welchem Banden mit Feinstruktur auftreten, im Falle des Phosgens ein starker kontinuierlicher Untergrund, im Falle des Chlordioxyds dagegen praktisch genommen kein Untergrund vorhanden ist.

Nach der Betrachtung von W. Kuhn und H. Martin[1]) würde nämlich die im Gebiete der diskreten Banden auftretende kontinuierliche Absorption als „Schwanz" der im Kurzwelligen befindlichen, (durch Prädissoziation) stark verbreiterten Banden zu deuten sein. In dem Falle, daß die im Kurzwelligen befindlichen stark verbreiterten, nicht mehr aufgelöst erscheinenden Banden sehr intensiv sind (im Falle des Phosgens), ist es dann tatsächlich verständlich, daß auch die ins Langwellige hereinragenden „Schwänze" zusammen einen

[1]) W. Kuhn und H. Martin, loc. cit.

intensiven kontinuierlichen Untergrund liefern, auf welchem sich die diskreten Banden nur schwach abheben, im Gegensatz zu dem Falle, daß die im Kurzwelligen liegenden stark verbreiterten Banden und damit auch deren ins Langwellige hereinragende „Schwänze" eine kleine Intensität besitzen (Fall des Chlordioxyds). Es sei darauf hingewiesen, daß diese Betrachtung für den Fall des Phosgens einigermaßen quantitativ durchgeführt wurde (loc. cit.). Da sie sich jetzt bei der Anwendung auf das Chlordioxyd bestätigt und einen an sich überraschenden Unterschied zwischen $COCl_2$ und ClO_2 verständlich macht, möchten wir diese Deutung als weitgehend richtig ansehen.

Die Aufspaltung der Chlordioxydbanden in Dubletts, deren Komponenten den Molekülen $Cl^{35}O_2$ und $Cl^{37}O_2$ zuzuordnen sind, ist zuerst von GOODEVE und STEIN[1]) beobachtet und in der Folge insbesondere von UREY und JOHNSTON[2]) und von Z. W. KU[3]) untersucht worden. Die Aufspaltung beträgt im langwelligen Teil des Spektrums etwa 2·5 Å und nimmt mit fallender Wellenlänge zu, um in der Gegend von 3500 Å den Betrag von ungefähr 7 Å zu erreichen. Es handelt sich also um verhältnismäßig starke Aufspaltungen, die im Hinblick auf eine photochemische Trennung selbstverständlich angenehm sind.

Zur Beurteilung der Möglichkeit dieser Isotopentrennung ist natürlich auch die im Falle des Phosgens mitbesprochene Frage zu stellen, ob ein in einen diskreten Anregungszustand versetztes Molekül auch mit genügend großer Wahrscheinlichkeit tatsächlich zerfällt. Wahrscheinlich sind beim Chlordioxyd irgendwelche Befürchtungen in dieser Hinsicht nicht am Platze. Es ist nämlich erstens bekannt[4]), daß das Chlordioxyd außerordentlich lichtempfindlich ist und bei Bestrahlung sowohl mit ultraviolettem als auch mit blauem Licht unter Bildung von Chlor und Sauerstoff zersetzt wird, im wesentlichen nach der Bruttogleichung

$$2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2.$$

Zweitens haben wir darauf hingewiesen, daß im Bandenspektrum von Chlordioxyd bei Wellenlängen, die kleiner als

[1]) C. L. GOODEVE und C. P. STEIN, Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 748.
[2]) H. C. UREY und H. L. JOHNSTON, Physic. Rev. **38** (1931) 2140. [3]) Z. W. KU, Physic. Rev. **44** (1933) 381. [4]) K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Grundlagen der Photochemie (1933) S. 137.

3750 Å sind, die Erscheinung der Prädissoziation (Verschwommenwerden der Banden) beobachtet wird, eine Erscheinung, die bekanntlich durch raschen Zerfall der die Bandenabsorption betätigenden Moleküle gedeutet werden muß. Da wir, wie nachstehend ausgeführt, für die Bestrahlung eine Wellenlänge von ungefähr 3650 Å angewandt haben, also eine Wellenlänge, die mitten im Prädissoziationsgebiet (etwa 100 Å von dessen Beginn entfernt) liegt, darf mit Sicherheit angenommen werden, daß die hier beobachtete photochemische Empfindlichkeit im wesentlichen von der Zersetzung der die Bandenabsorption betätigenden Moleküle herrührt und nicht oder nur zu einem kleinen Teil von den den kontinuierlichen Untergrund des Absorptionsspektrums absorbierenden Molekülen.

Wahl der Lichtquelle.

Bei der Durchsicht der Emissionslinien verschiedener Elemente findet man leicht intensive Linien, die mit der einen oder anderen Komponenten der durch Isotopieeffekt entstehenden Schwingungsdubletts von ClO_2 zusammenfallen. Meistens enthalten aber diese Emissionsspektren neben den geeigneten Emissionslinien noch andere Linien in so kleinem Abstande, daß die Isolierung einer geeigneten Einzellinie mit Hilfe von Lichtfiltern unmöglich ist. Hiervon schien das Quecksilberspektrum eine Ausnahme zu machen. Es enthält bei $\lambda = 3650$ bis 3663 Å eine Liniengruppe, welche mit einer Bandengruppe des Chlordioxyds koinzidiert. Die genaue Lage der Quecksilberlinien sowie die Lage der Chlordioxydbanden geht aus der nachfolgenden Tabelle 1 (S. 220) hervor.

Dabei sind die Wellenlängen für die Quecksilberlinien den Tabellen von Kayser[1]) entnommen, ebenso die in Klammern als Hinweis auf die Intensität der einzelnen Linien beigefügten Zahlen. Man entnimmt der Tabelle, daß die Doppellinie bei 3662·88 und 3663·27 (III) recht genau mit einem dem Molekül $Cl^{35}O_2$ zugeordneten Absorptionsmaximum zusammenfällt, und daß diese „geeignete" Doppellinie eine Gesamtintensität hat, welche etwa so groß ist wie die Summe der Intensitäten der beiden anderen Quecksilberlinien (I und II). Die Quecksilberlinie 3650·15 (I), die gleichfalls sehr intensiv sein soll, fällt allerdings gerade zwischen Isotopenbändchen hinein.

[1]) H. Kayser, Tabellen der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente. Berlin: J. Springer 1926.

Tabelle 1. *Hg*-Linien in ihrer relativen Lage zu Chlordioxyd-Absorptionsbanden. × = $Cl^{35}O_2$-Bändchen. ○ = $Cl^{37}O_2$-Bändchen.

λ in J. Å	*Hg*-Linien	Finkelnburg und Schumacher	Urey und Johnston	Z. W. Ku.
3640 –				
–		3646·62 ×	3646·72 ×	3646·64 ×
3650 –	3650·15 (10 R) I			
			3652·72 ○	
–	3654·83 (6 R) II			
3660 –				
	3662·88 (6) III 3663·27 (10 R)	3662·88 ×	3663·43 ×	3663·12 ×
–				
				3668·99 ○
3670 –			3669·9 ○	

Doch konnte man auf Grund der teilweise sehr ausgeprägten Abschattierung der Bändchen gegen das Langwellige zunächst annehmen, daß das Licht auch in diesem Fall im wesentlichen von den Molekülen $Cl^{35}O_2$ absorbiert wird. Schlimmstenfalls mußten wir damit rechnen, daß durch die Quecksilberlinie I außer Cl^{35} gleichzeitig auch etwas Cl^{37} freigemacht wird. Schließlich entnimmt man der Tabelle noch, daß die schwache Linie 3654·83 (II) ziemlich genau mit einer $Cl^{37}O_2$ Bande zusammenfällt. Da aber diese Linie, wie gesagt, als verhältnismäßig schwach bezeichnet ist, durfte auf Grund der gesamten Prüfung angenommen werden, daß man durch Bestrahlung von Chlordioxyd mit dieser Gruppe von Quecksilberlinien ein in bezug auf Cl^{35} stark angereichertes Chlor erhalten werde.

Wir haben uns daher entschlossen, einen Versuch mit dieser Liniengruppe anzustellen. Die Wahl dieser Lichtquelle vereinigt die Vorteile großer apparativer Einfachheit (Quecksilber-Bogenlampe) und großer Intensität. Tatsächlich konnte mit Hilfe einer Quecksilberlampe und unter Anwendung von Lichtfiltern eine solche Lichtintensität erzielt werden, daß die für eine Atomgewichtsbestimmung

notwendige Quantität an photochemisch erzeugtem Chlor innerhalb von etwa 20 Tagen erhalten wurde, während bei Benutzung eines Aluminiumfunkens durch W. KUHN und H. MARTIN zur Bestrahlung von Phosgen unter sonst ähnlichen Versuchsbedingungen eine Zeit von 6 Monaten benötigt worden war.

Über das Ergebnis des Bestrahlungsversuches sei an dieser Stelle vorweggenommen, daß der Trennungseffekt den erwarteten Betrag nicht erreicht hat. Wie später noch genauer auseinandergesetzt wird, war das in erster Linie deshalb der Fall, weil die in der Tabelle 1 angeführten Angaben über die relative Intensität der Quecksilberlinien ein in Wirklichkeit falsches Bild geliefert haben. Wir haben nämlich nachträglich durch eigene, mit ziemlich breitem Spalt aufgenommene Aufnahmen des Quecksilberspektrums folgendes festgestellt: In Wirklichkeit ist die „erwünschte" reines Cl^{35} liefernde Doppellinie III (Tabelle 1) nur ungefähr gleich intensiv wie die von H. KAYSER als besonders schwach bezeichnete „unerwünschte" Linie II bei 3654·83. Die Linie I bei 3650·15, die voraussichtlich Cl^{35} in gleicher Menge wie Cl^{37} freimacht, ist etwa dreimal so intensiv wie jede einzelne der erstgenannten Linien II bzw. III. Dies macht es verständlich, daß der auf Grund der Literaturangaben zunächst erwartete Trenneffekt in unserem Versuche zahlenmäßig nicht erreicht wurde, ganz abgesehen von weiteren, etwa durch das chemische Verhalten der Substanz und deren Zufallsprodukte bedingte Störungen.

Das photochemische Verhalten.

Wenn man Chlordioxyd zu einer photochemischen Isotopentrennung verwenden will, muß man mit besonderer Sorgfalt der Tatsache Rechnung tragen, daß diese Substanz beim chemischen Zerfall ausgesprochen zur Bildung von Reaktionsketten neigt. Es ist bekannt, daß der thermische Zerfall von Chlordioxyd bei 50° bis 60° C in eine Explosion übergeht[1]). Ebenso wie gegen Temperaturerhöhungen ist Chlordioxyd auch gegen Licht außerordentlich empfindlich. Es hat sich gezeigt, daß in allen beobachteten Fällen die Reaktion nicht nach dem bimolekularen Schema

$$2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2 + 23{\cdot}5 \text{ cal} \qquad (1)$$

verläuft. Vielmehr treten unter Ausbildung von Reaktionsketten verschiedene Zwischenprodukte auf. Bei der photochemischen

[1]) Vgl. z. B. H.-J. SCHUMACHER, Chemische Gasreaktionen, S. 453. Dresden und Leipzig 1938. Dort ausführliche Literaturangaben.

Zersetzung muß man mit etwa 10-gliedrigen Ketten rechnen[1]), wobei als Kettenträger wahrscheinlich Sauerstoffatome und ClO_3-Moleküle auftreten. ClO_3 in der Form von Cl_2O_6 (Chlorhexoxyd) konnte als Zwischenprodukt isoliert werden[1]).

Die Sauerstoffatome verdanken ihre Entstehung einem heute allgemein als Primärprozeß angenommenen Zerfall des Chlordioxyds gemäß

$$ClO_2 = ClO + O \qquad -60 \text{ kcal.} \tag{2}$$

Als Folgereaktionen, die sich an diese Primärreaktion anschließen, kommen dann z. B. die nachstehenden Umsetzungen in Frage[2]):

a) Reaktionen des Sauerstoffatoms:

$$ClO_2 + O \quad = ClO_3 \tag{3}$$

$$ClO_3 + ClO_2 = Cl_2 + 2O_2 + O \tag{4}$$

usw. Durch sie wird, wie man sieht, das Sauerstoffatom zurückgebildet (Kettenreaktion). Als Kettenbruchreaktion sind z. B. folgende Mechanismen denkbar:

$$ClO_3 + ClO_2 = Cl_2O + 2O_2 \tag{5}$$

$$ClO_3 + ClO_3 = Cl_2O_6 \tag{6}$$

$$ClO_3 + ClO_3 = Cl_2 + 3O_2. \tag{7}$$

Nach der in Gleichung (5) genannten Reaktion würde demnach noch ein weiteres Produkt, nämlich Chlormonoxyd Cl_2O entstehen.

b) Reaktionen des ClO:

Für das im Primärprozeß (2) neben dem Sauerstoffatom entstehende ClO wird in der Literatur angegeben, daß es mit kleiner Aktivierungsenergie leicht die Reaktion

$$ClO + ClO = Cl_2 + O_2 \tag{8}$$

eingeht und somit verschwindet. Außerdem kommt die Reaktion

$$ClO + ClO_2 = Cl_2O + O_2 \text{ (Wand),} \tag{9}$$

durch die wiederum Cl_2O gebildet wird, in Frage.

---

[1]) Vgl. K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Grundlagen der Photochemie, S. 136. Dresden und Leipzig 1933. Dort ausführliche Literaturangaben.

[2]) Vgl. insbesondere M. Bodenstein, E. Padelt und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 209. H. J. Schumacher und G. Stieger, Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 363. A. Hamann und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 293; weitere Literaturangaben siehe in dem soeben zitierten Buch von H.-J. Schumacher.

Von der Verbindung ClO_3 bzw. Cl_2O_6 ist bekannt, daß sie im reinen Zustand außerordentlich unbeständig ist und sich langsam schon bei Zimmertemperatur gemäß

$$ClO_3 + ClO_3 = Cl_2 + 3O_2$$

und

$$ClO_3 + ClO_3 = 2ClO_2 + O_2 \quad (10)$$

zersetzt[1]).

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß eine **große Mannigfaltigkeit von sekundären Reaktionsmöglichkeiten** besteht. Im besonderen sieht man, daß etwa ein primär nach (2) freigemachtes Sauerstoffatom eine Reihe weiterer ClO_2-Moleküle durch den Kettenmechanismus (3) und (4) in Reaktion bringt, wodurch der ursprünglich hervorgerufene Isotopieeffekt praktisch genommen vernichtet werden kann. Auch die Reaktion (9) muß den Effekt mindestens auf die Hälfte erniedrigen, unter Umständen auch stärker, je nach den weiteren Reaktionsmöglichkeiten des Cl_2O.

Aus diesen Feststellungen ergibt sich die Notwendigkeit, die störenden Folgereaktionen und insbesondere die Ausbildung von Reaktionsketten auf ein Mindestmaß einzuschränken. Diesem Erfordernis wurde in weitem Maße durch die nachstehend beschriebene Bestrahlungsapparatur genügt.

Bestrahlungsapparatur.

Die Bestrahlungsvorrichtung ist in Abb. 1 (S. 224) im Schnitt dargestellt. Sie besteht aus einem torusförmigen Quarzgefäß B, in dessen Mitte sich die Quecksilberbogenlampe Q befindet. Das Licht dieser Lampe gelangt durch die zylindrisch um das Brennrohr gelegten Filter F, K_1 und K_2 nach dem Bestrahlungsraum B, in welchem sich Chlordioxyd unter einem Druck von etwa 0·2 mm Hg befindet. Lichtstrahlen, die den Innenraum des Torus B in gerader Richtung durchlaufen, haben in dem Chlordioxydgas einen Weg von ungefähr 5 cm zurückzulegen. Versuche über die Absorption der Quecksilberlinien bei 3650—63 Å hatten nun ergeben, daß diese Linien bei einem Chlordioxyddruck von 90 mm Hg in einer Schicht von 1 mm zu 90% absorbiert werden[2]). Das bedeutet, daß in einer Schicht von 5 cm

[1]) H.-J. Schumacher und G. Stieger, Z. anorg. allg. Chem. **184** (1929) 272.

[2]) Dies entspricht einem Absorptionskoeffizienten von der Größe $k = 1{\cdot}7 \cdot 10^3$, wenn k durch $J = J_0 \cdot 10^{-k \cdot c \cdot d}$ (c in mol pro Liter, Schichtdicke d in cm) definiert ist.

Länge und bei einem Chlordioxyddruck von 0·2 mm *Hg* ungefähr 22% der von *Q* ausgesandten Linien 3650—63 Å absorbiert werden. In Wirklichkeit war der Innenraum des Torus *B* angefüllt mit Raschigringen *R* aus Quarz von 4 bis 5 mm Länge und Durchmesser. Durch diese Raschigringe werden Lichtstrahlen, die in den Raum *B* in radialer Richtung eintreten, in mannigfacher Weise gebrochen. Die Lichtstrahlen legen daher in dem mit Chlordioxyd gefüllten Raum einen sehr großen Weg zurück. Zu einem Teil wird das Licht durch die Raschigringe sogar wie durch ein trübes Medium nach innen zurückgeworfen. Das so reflektierte Licht wird aber, wie man sich leicht überzeugt, nach nochmaliger Durchsetzung der Filter dem Bestrahlungsgefäß von neuem zugeführt. Eine Schwächung des Lichtes durch die Quarzfüllung selbst ist andererseits nicht zu erwarten, da ja der Quarz die benutzten Wellenlängen nicht absorbiert.

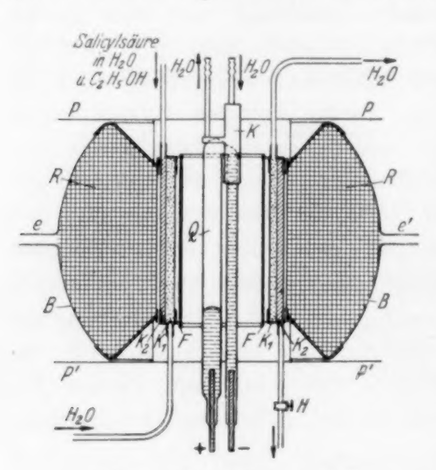


Abb. 1. Bestrahlungsgefäß.

Der mit dem Einbringen der Raschigringe in das Gefäß *B* verfolgte Zweck ist jedoch nicht so sehr die Vervollständigung der Lichtabsorption, sondern vielmehr die Schaffung einer möglichst großen Oberfläche im Reaktionsraum zur Unterdrückung der verschiedenen schädlichen Folgereaktionen, die nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes durch Stöße der primären Zerfallsprodukte mit unzersetztem ClO_2 ausgelöst werden können. Die mittlere freie Weglänge in einem Gase ist bekanntlich gleich

$$l = \frac{1}{N \cdot \pi \cdot d^2},$$

wenn d der Durchmesser der Moleküle und N die Anzahl von Molekülen pro Kubikzentimeter ist; dabei ist

$$N = \frac{p}{760} \cdot \frac{N_L}{22{\cdot}4 \cdot 10^3} \cdot \frac{273}{T}$$

(N_L = Loschmidtsche Zahl pro Mol, p = Druck in mm *Hg*).

Wir finden hieraus, wenn wir d ungefähr gleich $2 \cdot 10^{-8}$ cm setzen, für die mittlere freie Weglänge in dem zur Bestrahlung gelangenden Chlordioxyd ($p \approx 0{\cdot}2$ mm Hg):

$$l = 1 \text{ mm}.$$

Da nun in dem mit Raschigringen von 4 bis 5 mm Länge und Durchmesser gefüllten Bestrahlungsraum kein Molekül von der nächstgelegenen Quarzoberfläche mehr als etwa 2 mm entfernt ist, so folgt hieraus, daß jedes Molekül oder Molekülbruchstück nur wenige Stöße mit anderen Molekülen erfährt, ehe es an die Quarzwand gelangt. Die Gelegenheit zur Ausbildung von Kettenreaktionen dürfte damit weitgehend ausgeschaltet sein.

Lichtquelle und Filter.

Wie bereits ausgeführt, wurden zur Bestrahlung die Quecksilberlinien von $\lambda = 3650$ bis 3663 Å in Aussicht genommen.

Eine dem besonderen Verwendungszweck angepaßte, aufrechtstehende Quecksilberlampe haben wir selbst aus Quarzrohren zusammengeschmolzen. Die Lampe ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben (Q). Wie man dieser Figur entnimmt, war (außer einer nicht eingezeichneten, zum Schutz der Elektrodeneindichtungen erforderlichen Wasserkühlung) am oberen Ende eine wasserdurchflossene Kühlvorrichtung K angebracht, durch welche das Quecksilberniveau in dem engen Rohrschenkel auch bei langem Brennen auf konstanter Höhe gehalten wurde. Die Zündung konnte leicht durch Berührung der oberen Kühlung mit der Elektrode eines Hochfrequenzapparates, also ohne Entfernung der Lampe aus der Apparatur erfolgen. Die Lampe brannte bei 37·5 Volt Klemmenspannung mit einer Stromstärke von etwa 2·4 A.

Die Isolierung der genannten Liniengruppe durch Verwendung von Lichtfiltern ist nicht schwierig. Es zeigt sich, daß eine Kombination von Salicylsäure mit einem Glasfilter von Schott und Gen.[1]) die erforderliche Filterwirkung ergibt.

Die Salicylsäure, die der erforderlichen Konzentration halber in wässerig-alkoholischer Lösung angewandt wurde, war in einer aus zwei konzentrischen Zylindern gebildeten Quarzküvette K_2 untergebracht (vgl. Abb. 1). Das Spektrum der Salicylsäure zeichnet sich besonders durch einen steilen Anstieg der Absorption bei 3500 Å aus. Es war daher leicht möglich, mit Hilfe dieses Stoffes alle Quecksilberlinien, die auf der kurzwelligen Seite der gewünschten Liniengruppe liegen, zu beseitigen. Die Aufgabe des Glasfilters F, welches in der Form eines Zylinders (Abb. 1) zur Anwendung kam, war die, einesteils das Flüssigkeitsfilter vor zu rascher photochemischer Zersetzung zu schützen und andererseits die längerwelligen Quecksilberlinien, die vom ClO_2 noch absorbiert werden, zur Absorption zu bringen.

[1]) Jenaer Farb- und Filtergläser Liste 4777, Glasart: UG2.

Die Gesamtwirkung der Filter — eine Schichtdicke von 3 mm einer 8%igen Lösung von Salicylsäure in Wasser und Alkohol (2:3), ferner das verwendete Schottsche Glasfilter in 1·3 mm Stärke — geht aus der untenstehenden Tabelle 2 hervor. Man entnimmt ihr, daß die erwünschte Liniengruppe bei 3650 bis 3663 Å zwar auf etwa 20% ihrer ursprünglichen Intensität abgeschwächt wird, daß aber gleichzeitig alle benachbarten Linien, sofern sie vom Chlordioxyd gleichfalls noch absorbiert werden, praktisch vollständig absorbiert werden. Weiter sieht man, daß die Absorption durch das ClO_2 gerade für die benutzten Linien am stärksten ist, so daß also eine gewisse Durchlässigkeit für Nachbarlinien ohnehin nicht besonders gefährlich ist.

Tabelle 2.

Hg-Linien in J. Å	Absorption durch ClO_2 in % (Schichtdicke $d = 0{\cdot}1$ cm; $p = 90$ mm *Hg*)	Absorption durch die verwendeten Lichtfilter in %
4108·07	0	100
4077·8	50	$>$ 99
4046·77	75	$>$ 99
3983·96	0	99
3906·44	0	95
3680·0	0	80
3663·27	90	80
3662·88	90	80
3654·83	90	80
3650·15	90	80
3341·47	60	
3131·84	70	
3131·56	75	
3125·62	70	} 100
3033·48	50	
3021·50	50	
2967·278	50	
2925·4	0	

Das bei den Versuchen benutzte Licht war demnach sehr rein und konnte praktisch nur durch das Kontinuum des Quecksilberbogens in der nächsten Umgebung von 3650 bis 3663 verunreinigt sein. Diese Verunreinigung ist indessen außerordentlich gering. Sie beträgt, wie wir durch besondere Aufnahmen mit sehr breitem Spektrographenspalt[1]) festgestellt haben, sicher weniger als 1%.

[1]) Die Spaltbreite war so gewählt, daß die untersuchte Liniengruppe wie eine etwa 70 Å breite Linie in Erscheinung trat.

Durch die zwischen K_2 und F geschaltete zylindrische Quarzküvette K_1 (siehe Abb. 1) floß während der ganzen Belichtungszeit Kühlwasser. Wir verhinderten so eine Erwärmung der Filterlösung in K_2 durch die Quecksilberlampe Q. Die beiden trichterförmigen Teile des Torus B sowie die etwas vorstehenden Ränder des die innere Begrenzung von B bildenden zylinderförmigen Teiles, ferner die oberen und unteren Ränder der Filterküvetten (in der Abb. 1 durch dickere Zeichenstriche angedeutet) waren mit einem schwarzen Mattlack bestrichen, damit kein unfiltriertes Licht in das Bestrahlungsgefäß gelangen konnte. Demselben Zweck dienten die beiden aus schwarzer Pappe gefertigten Schirme P und P'. Außerdem war das ganze Bestrahlungsgefäß mit schwarzen Tüchern umgeben, damit auch von außen her kein Streulicht der Quecksilberlampe zum ClO_2 gelangen konnte. Ebenso waren die Zu- und Ableitungsrohre zum Bestrahlungsgefäß bis zu den Ausfriergefäßen zum Schutz gegen äußere Lichteinwirkung mit schwarzen Tüchern umwickelt. Bei e und e' war das Bestrahlungsgefäß B mittels Quarz-Glasverbindungsstücken an die übrige Apparatur angeschlossen.

Darstellung und Reinigung des ClO_2.

(Oberer Teil der Abb. 3.)

Es sei vorweg bemerkt, daß wegen der großen chemischen Reaktionsfähigkeit des ClO_2, welche durch die Gegenwart von Fremdsubstanzen, besonders organischer Stoffe, noch erhöht wird, nur mit Chromschwefelsäure gereinigtes Glas zum Bau der Apparatur verwendet wurde. Dort, wo sich Hähne und Schliffe nicht vermeiden ließen, wurden dieselben mit Vaseline gefettet, welches mit ClO_2 anscheinend nicht reagiert. Das gereinigte ClO_2 kam dann nur noch mit Glas und Quarz in Berührung. Die Hähne waren durch BODENSTEINsche Glasventile[1]) (in der Abb. 3 mit BV bezeichnet) und nach eigenen Angaben gefertigte Ventile aus Glasschliffen (in der Abb. 3 mit KV bezeichnet) ersetzt. Die KV-Ventile besitzen gegenüber den BODENSTEINschen Ventilen besonders große Öffnungen, was namentlich beim Arbeiten mit kleinen Drucken, wobei dann auch geringe Undichtigkeiten im allgemeinen wenig stören, recht vorteilhaft ist. Ein solches Glasschliffventil ist in Abb. 2 gesondert dargestellt.

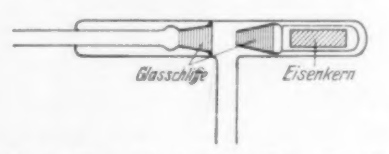


Abb. 2. Ein einfaches, fettfreies Ventil für niedrige Drucke. Das Öffnen und Schließen geschieht mit einem Elektromagneten.

Die gesamten Arbeiten mit ClO_2 wurden in verdunkeltem Raum oder, wenn nötig, bei schwachem rotem Licht durchgeführt. Die gesamte Apparatur

[1]) M. BODENSTEIN, Z. physik. Chem. (B) 7 (1930) 387.

zur Darstellung des ClO_2 war mit Glas-Panzerplatten umgeben. Desgleichen waren die Halter für die Dewar-Gefäße in einer die Hände gegen Explosionen schützenden Form ausgebildet. Zufällige Explosionen haben sich allerdings niemals ereignet.

Das ClO_2 wurde durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf ein Gemisch von Kaliumchlorat und Oxalsäure dargestellt[1]). Das Reaktionsgefäß E (siehe Abb. 3) befand sich in einem Thermostaten von 60° C. Durch Zusatz von etwas Wasser zum Reaktionsgemisch wurde eine gleichmäßige Entwicklung von Chlordioxyd und Kohlendioxyd erreicht. Die Gase durchstrichen zunächst die Falle F_1, die mit Wasser auf 5° bis 10° C gekühlt wurde und den größten Teil des als Dampf mit übergehenden Wassers zurückhielt. Über den Dreiwegehahn H_1

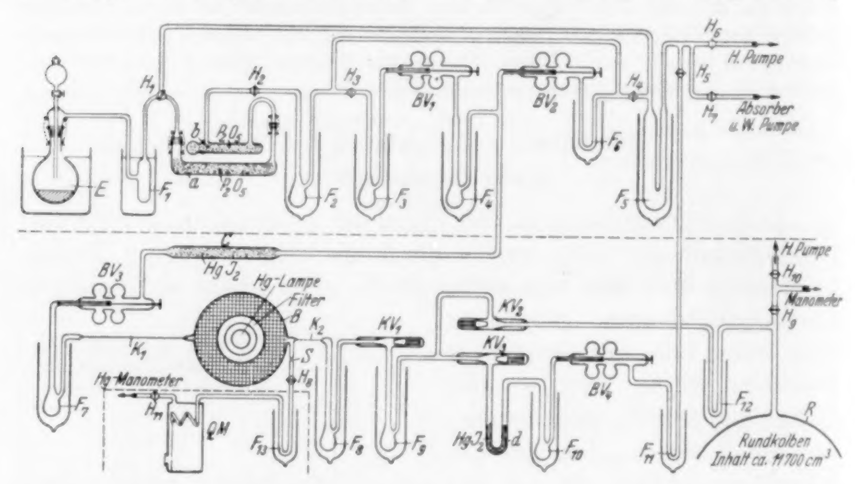


Abb. 3. Apparatur zur Darstellung und Reinigung von Chlordioxyd (oberer Teil) und zur Trennung der Isotopen des Chlors durch Bestrahlung von Chlordioxyd mit monochromatischem Licht (unterer Teil).

gelangte das Gas durch zwei mit Phosphorpentoxyd gefüllte Rohre a und b, von welchen a abnehmbar war, über H_2 in die Ausfrierfalle F_2. In diesem mit fester Kohlensäure-Äther gekühlten Gefäß kondensierte sich der größte Teil des ClO_2, während das meiste CO_2 entwich und bei geschlossenem Hahn H_3 über H_4 sich in der großen Falle F_5, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde, kondensierte. Die Falle F_5 diente gleichzeitig dazu, etwa vom Absorber oder von den Pumpen zurückdiffundierende Feuchtigkeit und Schmutz zurückzuhalten. Gegen Ende der Gasentwicklung wurde von E her ein langsamer Luftstrom durch die Apparatur gesogen, um das noch in den Rohren befindliche Gas nach F_2 zu bringen. Durch Umstellen von H_1 wurde schließlich der letzte Rest an ClO_2 und CO_2 direkt in die Falle F_5 gebracht.

---

[1]) W. Bray, Z. physik. Chem. **54** (1906) 574.

Bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_2 und Kühlung mit flüssiger Luft bei F_2 wurde dann die Apparatur evakuiert. Darauf wurde nach Schließen von H_3 und H_4 die Kühlung bei F_2 entfernt und das noch mit CO_2 und eventuell Cl_2 verunreinigte ClO_2 vollkommen aufgetaut. F_2 wurde darauf wieder mit fester Kohlensäure gekühlt und durch Öffnen von H_4 eine kurze Zeitlang mit dem Vakuum in Verbindung gebracht. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation gelang es, das im ClO_2 gelöste CO_2 und Cl_2 ohne große Verluste an ClO_2 zu entfernen. Bei den anschließenden Vakuumdestillationen von F_2 nach F_3 und von F_3 nach F_4 wurden nur die mittleren Fraktionen aufgefangen. In der Falle F_3 wurde die vorhin beschriebene Auftauung noch einmal wiederholt. Von F_3 ab kam nun das ClO_2 nur noch mit fettfreien Ventilen in Berührung.

Um das so gereinigte Chlordioxyd von etwa noch vorhandenen Spuren von freiem Chlor zu befreien, brachten wir das Gas, bevor es endgültig zur Verwendung kam, mit Quecksilberjodid HgJ_2 in Berührung (Rohr *c* in Abb. 3). HgJ_2 setzt sich, wie MARTIN, KUHN und OETTINGER[1]) gezeigt haben, mit freiem Chlor sofort und quantitativ nach der Gleichung

$$[HgJ_2]_{\text{fest}} + Cl_2 = [HgCl_2]_{\text{fest}} + J_2$$

zu Quecksilberchlorid und Jod um.

Hierbei ist bereits vorausgesetzt, das das Chlordioxyd selbst mit HgJ_2 nicht reagiert. Daß eine solche Reaktion in der Tat bei Zimmertemperatur nicht eintritt, haben wir durch einen besonderen Versuch nachgewiesen. Wir haben nämlich festgestellt, daß Quecksilberjodid, nachdem es 24 Stunden lang bei einem Druck von ungefähr 5 mm und außerdem noch einige Stunden bei Atmosphärendruck mit reinem Chlordioxyd in Berührung gestanden hatte, nicht die geringste Veränderung erkennen ließ.

Im Quecksilberjodid besaßen wir daher eine wertvolle Substanz, mit deren Hilfe wir einmal das ClO_2 vor der Belichtung völlig chlorfrei machen konnten und die es uns andererseits gestattete, nach der Belichtung des Chlordioxyds das photochemisch in Freiheit gesetzte Isotopenchlor von dem unzersetzten Chlordioxyd abzutrennen.

Abschließend sei zur Frage der Reinheit der Chlordioxydpräparate bemerkt, daß in der Falle F_7 (Abb. 3), in welcher das ClO_2

[1]) H. MARTIN, W. OETTINGER und W. KUHN, Z. analyt. Ch. **117** (1939) 305.

jeweils nach dem Überleiten über das HgJ_2 kondensiert wurde, niemals ein Jodspiegel beobachtet werden konnte. Es geht daraus hervor, daß das Chlordioxyd bereits vorher völlig frei von Cl_2 war.

Bestrahlungsapparatur und deren Handhabung.

(Unterer Teil der Abb. 3.)

Das zwischen den beiden Glasventilen BV_1 und BV_2 in der Ausfrierfalle F_4 (Abb. 3) befindliche ClO_2 wurde zur Überführung in die vollkommen evakuierte Bestrahlungsapparatur, wie erwähnt, zunächst durch das mit HgJ_2 + Glaswolle gefüllte Rohr c geleitet und über das Glasventil BV_3 in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle F_7 wieder ausgefroren. Wenn das geschehen war, wurde das Ventil BV_3 geschlossen, die flüssige Luft bei F_7 durch ein Gemisch aus fester Kohlensäure und Alkohol ersetzt und Falle F_9 mit flüssiger Luft gekühlt. So wurde der kleinen Menge reinsten Chlordioxyds, die sich in F_7 befand, Gelegenheit geboten, langsam und unter geringem Druck durch die Kapillaren K_1 und K_2 und das Bestrahlungsgefäß B hindurch nach F_9 zu destillieren. Das Ventil KV_3 war während einer auf solche Weise zustandekommenden Belichtungsperiode geschlossen, und über das geöffnete Ventil KV_2 war Verbindung mit dem Hochvakuum hergestellt. Dadurch wurde der photochemisch gebildete Sauerstoff, der ja durch die flüssige Luft nicht ausgefroren wird, dauernd weggeführt.

Nach jeweils 12 Stunden Belichtungszeit wurde bei F_8 mit flüssiger Luft gekühlt, KV_1 und KV_2 geschlossen. Das in F_9 aufgefangene Bestrahlungsprodukt wurde dann über KV_3 und das mit HgJ_2 + Quarzpulver gefüllte U-Rohr d in die mit flüssiger Luft gekühlte Falle F_{10} langsam überdestilliert. Das photochemisch freigemachte Chlor setzt sich in d sofort mit HgJ_2 zu $HgCl_2$ und J_2 um. Wegen der dabei auftretenden Reaktionswärme wurde das Rohr d während des Überleitens der Reaktionsgase mit einem Kochsalz-Eisgemisch gekühlt. Die Belichtung konnte während dieser Manipulation, die nur kurze Zeit beanspruchte, ungestört weiterlaufen. Sobald das ganze Reaktionsprodukt von F_9 nach F_{10} destilliert war, konnten die Ventile KV_1 und KV_2 wieder geöffnet und das Reaktionsprodukt statt in F_8 wieder in F_9 ausgefroren werden. KV_3 wurde dann wieder geschlossen. Über das Bodenstein-Ventil BV_4 und den Hahn H_5 konnte das unzersetzte ClO_2 und das gebildete Jod in die Falle F_5

oder über den Hahn H_7 mittels Wasserstrahlpumpe direkt in einen Absorber übergeführt werden.

Die Hauptaufgabe der Falle F_{11} bestand darin, zu verhindern, daß Wasser- und Fettdämpfe in die Bestrahlungsapparatur diffundieren und Anlaß zu chemischer Zersetzung des ClO_2 geben konnten. Die Falle F_{12} diente übrigens demselben Zweck; sie hielt außerdem das vom Quecksilbermanometer herstammende Quecksilber zurück und verhinderte umgekehrt, daß Chlordioxyd in die Pumpen und das Manometer gelangen konnte. Die hinter F_9 über KV_2 nach dem Hochvakuumanschluß führende Abzweigung war deshalb erforderlich, weil sonst, wenn der Sauerstoff über KV_3 abgesaugt worden wäre, ein namhafter Anteil des in d angesammelten Quecksilberchlorids wegen dessen nicht unerheblicher Flüchtigkeit durch den stark expandierten O_2-Strom in die Vakuumanlage befördert worden wäre. Auf der anderen Seite diente das vorherige Ausfrieren der kondensierbaren Reaktionsprodukte in F_9 bzw. F_8 dem Zweck, das unveränderte ClO_2 nicht unnötig lang mit HgJ_2 in Berührung zu bringen.

Von einer Rückdestillation des unverbrauchten ClO_2, die möglich gewesen wäre, wurde abgesehen. Anstatt dessen wurde jedesmal frisches ClO_2 entwickelt, wenn der Vorrat in F_7 verbraucht war.

Die Strömungsgeschwindigkeit.

Nachdem im Vorhergehenden die Gesamtapparatur in großen Zügen besprochen worden ist, werden wir jetzt etwas genauer die Gesichtspunkte und Versuche behandeln, durch welche die Strömungsgeschwindigkeit des ClO_2-Gases im Bestrahlungsgefäß B (Abb. 3) festgelegt wurde. Es war vor allem wesentlich, daß die Bestrahlungskugel B so rasch von frischem ClO_2 durchströmt wurde, daß das in ihr vorhandene ClO_2 auch nicht annähernd vollständig durch das Licht zersetzt wurde. Bei restloser photochemischer Zersetzung hätte nämlich keine Isotopenanreicherung erwartet werden können. Andererseits wäre eine allzu hohe Strömungsgeschwindigkeit in experimenteller Hinsicht unbequem gewesen.

a) Messung der Strahlungsintensität.

Die erforderliche Mindestströmungsgeschwindigkeit muß sich nach der Zahl der Lichtquanten richten, die pro Zeiteinheit durch das Filtersystem nach B gelangen und dort absorbiert werden. Bei der besonderen Form unseres Gefäßes und wegen der

Füllung desselben mit Quarz-Raschigringen ist es nicht möglich, diese Größe unmittelbar und genau zu bestimmen. Eine gute Abschätzung ist indessen durchaus möglich.

Zur Durchführung einer solchen Messung benutzten wir eine Quecksilberlampe, die unter ähnlichen Strom- und Spannungsverhältnissen betrieben wurde wie die bei der Bestrahlung benutzte, in Abb. 1 mit Q bezeichnete Lampe. Aus dem von einer solchen Lampe emittierten Lichte wurde mit Hilfe eines Monochromators der Wellenlängenbereich 3650·15 bis 3663·27 Å isoliert, und es wurde dessen Intensität mit Hilfe einer Thermosäule, die zuvor mit einer Hefner-Lampe geeicht worden war, gemessen. Die Versuchsanordnung ist im Prinzip in Abb. 4 dargestellt.

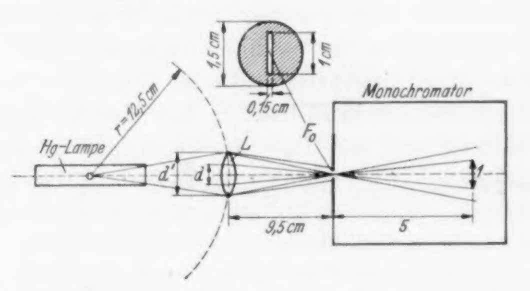


Abb. 4. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Messung der Strahlungsintensität der Quecksilberlinien von 3650 bis 3663 Å (unter Weglassung des genauen Strahlungsganges im Monochromator und der Thermosäule).

Wie man der Abbildung entnimmt, war zwischen Monochromator und Lichtquelle eine Linse (L) vom Durchmesser $d' = 4$ cm gestellt. Diese Linse erzeugte um den Eintrittsspalt des Monochromators (F_0) einen ungefähr homogenen Lichtfleck vom Durchmesser 1·5 cm. Dieser Lichtfleck überdeckte den Eintrittsspalt, dessen Höhe 1 cm und dessen Breite 0·15 cm betrug (vgl. die Nebenabbildung in Abb. 4), vollständig. Es trat infolgedessen von dem insgesamt im Lichtfleck auftreffenden Licht nur ein Bruchteil von der Größe

$$q_1 = \frac{0{\cdot}15}{0{\cdot}75^2 \cdot \pi} = 0{\cdot}085$$

in den Monochromator ein. Der Monochromator hatte ein Öffnungsverhältnis 1:5, wie in der Abbildung durch die Zahlen 1 und 5 angedeutet ist. Man sieht, daß unter diesen Umständen nicht das ganze durch den Eintrittsspalt eindringende Lichtbündel den Monochromator wieder verlassen kann. Dadurch tritt eine weitere Verminderung der Lichtmenge ein, und zwar um einen Faktor q_2, der sich in einfacher Weise wie folgt aus der Größe und Aufstellung der Linse (L) ergibt. Durch Betrachtung der Abbildung finden wir nämlich für den Durchmesser d die Proportion

$$d : 9{\cdot}5 = 1 : 5 \quad \text{oder} \quad d = 1{\cdot}9.$$

$d^2\pi/4$ ist nun diejenige Fläche der Linse L, von welcher aus das Licht in solcher Weise in den Monochromator kommt, daß es diesen wieder verlassen kann. Da die ganze Linsenfläche $d'^2\pi/4$ beträgt, so finden wir also für den gesuchten Bruchteil, der den Monochromator passieren kann, die Größe

$$q_2 = \frac{d^2}{d'^2} = \left(\frac{1{\cdot}9}{4}\right)^2 = 0{\cdot}23.$$

Wenn pro Sekunde Z' Quanten auf die Linse L auftreffen, so verläßt insgesamt nur der Bruchteil

$$Z = Z' \cdot q_1 \cdot q_2$$

den Monochromator wieder und gelangt auf die Thermosäule. Oder umgekehrt, wenn wir durch Messung Z Quanten pro Sekunde gefunden haben, so wissen wir, daß

$$Z' = \frac{Z}{q_1 \cdot q_2} \text{ Quanten pro Sekunde}$$

von der Lichtquelle in den durch den Rand der Linse L abgegrenzten Raumwinkel um die Lichtquelle herum ausgestrahlt worden sind. Es verbleibt also jetzt noch von Z' auf die Zahl $Z_{\text{emitt.}}$ der Quanten zu schließen, die insgesamt von der Lichtquelle ausgestrahlt werden. Dieser Schluß läßt sich bei einer punktförmigen Lichtquelle genau, bei der hier vorliegenden, ausgedehnten Lichtquelle allerdings nur annähernd durchführen. Wir nehmen die Annäherung in der Weise vor, daß wir uns vorstellen, die Licht emittierende Stelle sei in der Mitte des leuchtenden Rohres in einem Abstand $r = 12{\cdot}5$ cm von der Linse L konzentriert. Die Linse L schneidet dann aus der Kugeloberfläche $4r^2\pi$ den Bruchteil

$$q_3 = \frac{d'^2 \cdot \pi}{4 \cdot 4\, r^2 \pi} = 0{\cdot}64 \cdot 10^{-2}$$

aus.

Die Zahl $Z_{\text{emitt.}}$ der Quanten, die von der Lichtquelle insgesamt ausgestrahlt werden, hängt daher mit der Zahl Z' der Quanten, welche auf die Linse (L) auftreffen bzw. mit der Zahl Z der Quanten, welche an der Thermosäule gemessen werden, auf Grund der Beziehung

$$Z_{\text{emitt.}} \approx Z' \cdot \frac{1}{q_3} = Z \cdot \frac{1}{q_1 \cdot q_2 \cdot q_3} = Z \cdot 0{\cdot}8 \cdot 10^4$$

zusammen.

Durch Vergleich mit der Hefner-Lampe haben wir nun festgestellt, daß eine Strahlungsenergie von $q = 213{\cdot}0$ Erg/sec den Monochromator verläßt, wenn dieser auf die Liniengruppe 3650 bis 3663 Å ($\lambda \approx 3656$ Å) eingestellt ist. Hieraus ergibt sich wegen $q = Z\, h \cdot \nu$ die Zahl der Quanten Z, die auf die Thermosäule auftreffen, zu

$$Z = \frac{213 \cdot \lambda}{h \cdot c} = \frac{213}{6{\cdot}6} \cdot \frac{3656}{10^{-27}} \cdot \frac{10^{-8}}{3 \cdot 10^{10}} \approx 3{\cdot}9 \cdot 10^{13}$$

Lichtquanten pro Sekunde.

Insgesamt werden somit von unserer Lichtquelle $Z_{\text{emitt.}} \approx Z \cdot 0{\cdot}8 \cdot 10^4 \approx 3 \cdot 10^{17}$ Lichtquanten von der Wellenlänge 3650 bis 3663 Å in der Sekunde ausgestrahlt.

b) Abschätzung der Zersetzungsgeschwindigkeit.

Es ist jetzt zu überlegen, wieviel von den insgesamt pro Sekunde ausgestrahlten $Z_{emitt.} = 3 \cdot 10^{17}$ Quanten tatsächlich in dem torusförmigen Bestrahlungsgefäß B (Abb. 1) durch das ClO_2 absorbiert werden. Da ist zunächst zu berücksichtigen, daß gemäß den S. 226 Tabelle 2, gemachten Angaben ungefähr 80% des Lichtes der Liniengruppe 3650 bis 3663 Å durch Absorption in den Filtern verlorengehen. Von den restlichen 20% ist noch der Anteil des Lichtes in Abzug zu bringen, der infolge unvollständiger Absorption durch das ClO_2 das Bestrahlungsgefäß wieder verläßt. Dieser Anteil ist an sich schwierig abzuschätzen, doch läßt sich auf Grund der auf S. 223 gemachten Angaben über den Absorptionskoeffizienten sagen, daß wir bei einem Arbeitsdruck von ungefähr 0·2 mm und einer Schichtdicke von ungefähr 5 cm, wie sie bei dem Versuch bei Außerachtlassung der Quarzringfüllung vorhanden wäre, mit einer Absorption von 20 bis 25% zu rechnen hätten. Die Quarzringe führen, wie S. 224 schon ausgeführt wurde, in Wirklichkeit zu einer vollständigeren Absorption. Wir werden daher nicht sehr fehlgehen, wenn wir rund 50% Absorption annehmen. Ein weiterer Teil der ausgestrahlten $Z_{emitt.}$ Quanten geht schließlich dadurch verloren, daß das in der Längsrichtung der Quecksilberlampe ausgestrahlte Licht nicht in das Bestrahlungsgefäß eintritt. Endlich wäre noch zu berücksichtigen, daß eine kleine Erhöhung der Verluste in den Filtern gegenüber den bereits angegebenen dadurch eintritt, daß ein Teil der Strahlung die Filterschichten schief und somit auf etwas längerem Weg durchsetzt. Setzen wir für diese zuletzt genannten Verluste nochmals einen Faktor 1/2 an, so finden wir, daß von den pro Sekunde ausgestrahlten Lichtquanten $Z_{emitt.}$ insgesamt etwa $Z_{abs.} \approx Z_{emitt.} \cdot 1/5 \cdot 1/2 \cdot 1/2 \approx 1{\cdot}5 \cdot 10^{16}$ Quanten vom ClO_2 absorbiert werden, und daß somit, wenn wir mit einer Quantenausbeute 1 rechnen, in der Sekunde

$$n_{ClO_2} = \frac{Z_{abs.}}{N_L} = \frac{1{\cdot}5 \cdot 10^{16}}{6{\cdot}06 \cdot 10^{23}} \approx 2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$$

Mole ClO_2 zersetzt werden (N_L = Loschmidtsche Zahl). Wegen der in diesem Ergebnis mit enthaltenen Abschätzungen kann der gefundene Zahlenwert um einen Faktor 2 falsch sein. Der wahre Wert wird also innerhalb der folgenden Grenzen liegen:

$$n_{ClO_2} = 10^{-8} \div 5 \cdot 10^{-8} \text{ Mole/sec.}$$

Wie eingangs erwähnt, stellt sich die Aufgabe, den Versuch so einzurichten, daß der das Bestrahlungsgefäß pro Sekunde durch-

setzende Gasstrom ein Vielfaches dieser Gasmenge n_{ClO_2} ausmacht. Wir verwendeten bei unseren Versuchen in Wirklichkeit einen ClO_2-Strom von der Stärke $n = 10^{-6}$ Mole/sec, d. i. also rund 40mal die Menge, die (bei der Quantenausbeute 1) in der gleichen Zeit zersetzt wird. Auf diese Weise konnten wir sicher sein, daß selbst im Falle einer etwa erhöhten Quantenausbeute (z. B. 10) der Grad des Umsatzes klein blieb.

c) Dimensionierung der Drosselkapillaren K_1 und K_2.

Die Aufgabe, das ClO_2-Gas mit einer Geschwindigkeit von $n = 10^{-6}$ Mol/sec und bei einem Druck von 0·2 mm *Hg* durch das Bestrahlungsgefäß (*B* Abb. 3) durchzuleiten, wurde unter Benutzung der bereits erwähnten Kapillaren K_1 und K_2 (Abb. 3) gelöst. Diese waren zu diesem Zwecke so zu dimensionieren, daß sie beide bei den an ihren Enden herrschenden Drucken eine Gasmenge von 10^{-6} Mol/sec durchließen. Für die Kapillare K_1 war der Druck am Eintritt zur Kapillare durch den Dampfdruck des in der Ausfrierfalle F_7 bei der Temperatur des Kohlensäurebades gehaltenen ClO_2-Vorrates, der 5 bis 10 mm *Hg* beträgt, gegeben, während der Gasdruck am Ende der Kapillare aus den genannten Gründen 0·2 mm *Hg* (Druck im Bestrahlungsgefäß) betragen sollte. Mit letzterem war zugleich der Druck am Eingang zur Kapillare K_2 festgelegt, während andererseits der Druck am Ausgang dieser Kapillare praktisch genommen gleich Null war, da diese Stelle während des Versuches an das Hochvakuum angeschlossen blieb.

Eine genaue Berechnung der Kapillaren war nun allerdings auf Grund der obigen Angaben nicht möglich, und zwar unter anderem deshalb, weil die bekannten Formeln, die das Strömen von Gasen durch enge Rohre beschreiben, infolge der für gewisse Rohrabschnitte zu erwartenden Übereinstimmung der freien Weglänge der Gasmoleküle mit dem Rohrdurchmesser nicht ohne weiteres anwendbar waren. Wir haben uns daher in der Weise geholfen, daß wir näherungsweise berechnete Kapillaren unter Nachahmung der Druckverhältnisse, wie sie bei den Versuchen zu erwarten waren, einer experimentellen Prüfung mit Luft unterwarfen. Dabei sind wir von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Zähigkeit η der Luft mit der des Chlordioxyds übereinstimmt. Unter dieser Voraussetzung — die allerdings nur angenähert richtig sein dürfte — ergab sich als erste Kapillare (K_1) eine solche von 0·1 mm Durchmesser und 80 cm Länge, als zweite (K_2) eine solche von 2 mm Durchmesser und 40 cm Länge.

Die Einhaltung der geforderten Strömungsgeschwindigkeit ($n = 10^{-6}$ Mol/sec) war damit genügend gewährleistet. Der stationäre Bestrahlungsdruck (0·2 mm *Hg*), dessen genaue Einhaltung wesentlich war, wurde jedoch vorsichtshalber noch gesondert kontrolliert, wie im folgenden beschrieben wird.

Experimentelle Prüfung des Druckes im Bestrahlungsgefäß.

Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß uns der Dampfdruck des ClO_2 in der Ausfrierfalle F_7 ebenso wie die innere Reibung η des ClO_2 nicht genau bekannt waren, haben wir einen besonderen Versuch zur unmittelbaren Messung des Druckes im Bestrahlungsgefäß nach Einstellung des stationären Strömungszustandes angestellt. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Bestrahlungskugel B und, bei geöffnetem Hahn H_8, das U-Rohr F_{13} sowie das Quarzmanometer QM auf Hochvakuum ausgepumpt (vgl. Abb. 3). Hierauf wurde, immer noch bei geöffnetem Hahn H_8, längere Zeit ClO_2 von der Falle F_7 nach F_9 destilliert. Die Lichtquelle wurde in diesem Falle nicht eingeschaltet. Da der im Gefäß B und damit im Quarzmanometer QM erwartete Druck von ungefähr 0·2 mm *Hg* für eine unmittelbare Ablesung im Quarzmanometer zu klein war, wurde die Messung folgendermaßen weitergeführt: Nach Einstellung des stationären Zustandes haben wir plötzlich das Ventil KV_1 geschlossen und gleichzeitig die Fallen F_7 und F_{13} mit flüssiger Luft gekühlt. Durch diese Operation wurde ziemlich genau das gesamte ClO_2, welches sich in der Quarzkugel und den anschließenden Röhren bis zum Ventil KV_1 befand, in F_{13} kondensiert. Ein nennenswerter Übertritt von ClO_2 aus dem Bestrahlungsgefäß nach F_7 war nämlich wegen der von B nach F_7 führenden dünnen, langen Kapillare K_1 nicht zu befürchten. Nachdem alles ClO_2 in F_{13} kondensiert war, wurde der Hahn H_8 geschlossen. Hierauf wurde die Kühlung von F_{13} entfernt und man bekam, da das dem Gase jetzt zur Verfügung stehende Volumen etwa 50mal kleiner als vorher war, einen gegenüber vorher um einen Faktor 50 erhöhten Druck. Den genannten Faktor haben wir durch Versuche mit Luft genau bestimmt. Einem bei stationärer Strömung in B vorhandenen ClO_2-Druck von etwa 0·2 mm entsprach also nach Vornahme der beschriebenen Operation ein Druck von der Größenordnung 10 mm *Hg* am Manometer QM. Einen Druck von dieser Größe konnten wir ohne Schwierigkeiten und genau mit Hilfe eines Meßmikroskops an dem als Nullinstrument benutzten Quarzmanometer ablesen. Dabei wurde der bei

QM erforderliche Gegendruck über den Hahn H_{11} eingestellt und an einem Quecksilbermanometer abgelesen. Auf diese Weise fanden wir für den bei stationärem Strömen in der Quarzkugel B auftretenden ClO_2-Druck den Wert von 0·23 mm Hg. Der Betrag stimmt mit dem in Aussicht genommenen von 0·2 mm Hg gut überein.

Nach Ausführung der beschriebenen Prüfung wurde die Abschmelzstelle S (Abb. 3) abgeschmolzen.

Kontrolle der Bildungsgeschwindigkeit von Sauerstoff und Chlor. (Quantenausbeute des photochemischen Prozesses.)

Wenn die photochemische Reaktion darin besteht, daß für jedes eingestrahlte Lichtquant ein Molekül Sauerstoff O_2 und $^1/_2$ Molekül Cl_2 nach der Formel (1) S. 221 entsteht, so muß sich dies, da uns die Zahl der pro Sekunde in B (Abb. 3) absorbierten Lichtquanten ungefähr bekannt ist, experimentell bestätigen lassen. Wir haben diese experimentelle Prüfung zusätzlich zu dem eigentlichen Ziel der Untersuchung durchgeführt, um Anhaltspunkte über die Größe der Quantenausbeute zu erhalten.

a) Die Sauerstoffmenge.

Wir haben bereits S. 230 erwähnt, daß der photochemisch gebildete Sauerstoff über die Ausfrierfallen F_8 und F_9 und die Ventile KV_1 und KV_2 fortlaufend aus der Apparatur entfernt wurde. Die in der Sekunde durch KV_2 strömende Sauerstoffmenge konnte nun dadurch ermittelt werden, daß man die Pumpe mit Hilfe des Hahnes H_9 absperrte, den gebildeten Sauerstoff eine Zeitlang in den in Abb. 3 angedeuteten großen Kolben R von bekanntem Volumen (11·7 l) einströmen ließ. Nach passender Zeit konnte dann nach Öffnung von H_9 und Schließung von H_{10} die Druckzunahme im Kolben R mit Hilfe des Manometers festgestellt werden.

Bei solchen Versuchen, die zur fortlaufenden Kontrolle des ungestörten Fortganges der Bestrahlung täglich angestellt wurden, haben wir das folgende festgestellt: Im Laufe von 10 Minuten stieg jeweils der Druck im Kolben R von etwa $0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg auf im Durchschnitt[1] $1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ mm Hg an. Da der Rundkolben einschließlich der Zuleitung etwa 12000 cm³ faßt, so folgt daraus, daß bei der Bestrahlung in 10 Minuten 12000 cm³ Sauerstoff von Zimmer-

[1]) Am Anfang der Versuchsperiode sind Werte bis zu $2{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$ mm Hg gemessen worden; späterhin, vermutlich infolge der Veränderungen der Lichtfilter oder der Lichtquelle, kamen auch unterhalb $1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ liegende Werte vor.

temperatur und $1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ mm Druck (den Anfangsdruck $0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ vernachlässigt) gebildet wurden. Auf 0° C, Atmosphärendruck und Sekunden umgerechnet bedeutet das, daß in der Sekunde

$$V_{O_2} = \frac{12000 \cdot 1{\cdot}6 \cdot 10^{-2} \cdot 273}{760 \cdot 293 \cdot 10 \cdot 60} = 0{\cdot}39 \cdot 10^{-3}$$

cm³ Sauerstoff unter Normalbedingungen oder

$$n_{O_2} = \frac{0{\cdot}39 \cdot 10^{-3}}{22400} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$$

Grammoleküle Sauerstoff pro Sekunde entstehen. Es ist bemerkenswert, daß diese Zahl innerhalb der S. 234 mitgeteilten Grenzen

$$n_{ClO_2} = 1 \cdot 10^{-8} \div 5 \cdot 10^{-8} \text{ Mole } ClO_2/\text{sec}$$

liegt, innerhalb deren nach einer dort ausgeführten Abschätzung der zur Absorption gebrachten Lichtmenge bei Zugrundelegung der Quantenausbeute 1 die sekundlich zersetzte ClO_2-Menge tatsächlich liegen sollte. Die Quantenausbeute dürfte demnach von 1 nicht sehr verschieden und insbesondere auch kaum größer als 1 sein.

b) Die Chlormenge.

Der im vorigen angegebenen, in der Sekunde entstehenden Sauerstoffmenge (n_{O_2}) muß, wenn der Gesamtprozeß stöchiometrisch nach der Formel $2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$ verläuft, eine halb so große Chlormenge entsprechen. In Anbetracht der eingangs genannten mannigfachen Reaktionsmöglickeiten haben wir die in der Sekunde entstandene Chlormenge tatsächlich experimentell, wie folgt, ermittelt.

Nach einer Bestrahlungsdauer von insgesamt 495 Stunden (die gelegentlichen Unterbrechungen abgerechnet) war der in dem U-Rohr d befindliche Quecksilberjodidvorrat (Abb. 3) praktisch erschöpft, kenntlich an dem allmählich sich vorschiebenden Übergang des roten Quecksilberjodids in das farblose Quecksilberchlorid. Der Bestrahlungsversuch war damit beendet. Das U-Rohr wurde jetzt herausgeschnitten und das gebildete $HgCl_2$ in Wasser aufgelöst. Von den Rückständen (Quarzpulver und unverbrauchtes HgJ_2) wurde durch einen Quarztiegel abfiltriert. Aus der beim Herauslösen beobachteten Gewichtsabnahme des Rohrinhaltes ergab sich, daß eine Menge von 3·5 g $HgCl_2$ gelöst worden war; das entspricht 0·9 g Chlor. Auf Grammatome Chlor und auf eine Bestrahlungszeit von 1 Sekunde umgerechnet, bedeutet das, daß

$$n_{Cl} = \frac{0{\cdot}9}{35{\cdot}5 \cdot 495 \cdot 60 \cdot 60} = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$$

Grammatome Cl/sec oder auch $0{,}7 \cdot 10^{-8}$ Grammoleküle Cl_2/sec gebildet worden sind.

Die damit gefundene gute Übereinstimmung zwischen der in der Sekunde gebildeten Chlormenge $n_{Cl} = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$ und der vorhin mitgeteilten sekundlich gebildeten Sauerstoffmenge $n_{O_2} = 1{,}7 \cdot 10^{-8}$ besagt soviel, daß bei unserem Versuch Chlor und Sauerstoff praktisch genommen in stöchiometrischem Mengenverhältnis entstanden sind. Die geringe Differenz zwischen den beiden Zahlen läßt sich leicht als Meßfehler verstehen.

Prüfung auf Sauerstoffentwicklung bei der Abtrennung des Chlors aus dem Reaktionsgemisch.

Auf Grund der eben mitgeteilten stöchimetrischen Übereinstimmung der als Reaktionsprodukte festgestellten Mengen von Sauerstoff und Chlor war es nicht wahrscheinlich, daß unter unseren Versuchsbedingungen andere Stoffe als Chlor und Sauerstoff in namhaften Mengen entstehen. Um nun diese für unsere Versuche wichtige Feststellung zu bekräftigen, haben wir eine weitere, etwas direktere Prüfung auf in Frage kommende Nebenprodukte, d. h. Oxyde des Chlors (Cl_2O_6, Cl_2O) ausgeführt. Sie bestand darin, daß wir untersuchten, ob bei der Herausnahme des freien Chlors aus dem bestrahlten Chlordioxyd durch Quecksilberjodid Sauerstoff, wenn auch vielleicht nur in Spuren, entwickelt wird.

Mit der Möglichkeit einer solchen Sauerstoffentwicklung zu rechnen, liegt nahe, zumal bei der Reaktion

$$[HgJ_2]_{\text{fest}} + Cl_2 = [HgCl_2]_{\text{fest}} + [J_2]_{\text{fest}},$$

nach welcher die Herausnahme des Chlors erfolgt, wie S. 230 erwähnt wurde, eine deutliche Erwärmung stattfindet. Es war damit nämlich für etwa vorhandene Chlor-Sauerstoffverbindungen reichlich Gelegenheit geboten, sei es, thermischen Zerfall unter Bildung von O_2 zu erleiden, sei es, mit vorhandenen Reagenzien wie HgJ_2 oder J_2 gleichfalls unter O_2-Entwicklung zu reagieren.

Um die Prüfung auf Sauerstoff durchzuführen, haben wir (durch starke Kühlung bei F_7, vgl. Abb. 3) die Bestrahlung auf kurze Zeit unterbrochen und die ganze Apparatur auf Hochvakuum ausgepumpt. Anschließend destillierten wir bei geschlossenem Ventil BV_4 in der sonst üblichen Weise das von 12 Stunden Belichtungszeit herrührende, in F_9 befindliche Kondensat nach F_{10} über. Nachdem dies geschehen

war, wurde KV_2 geöffnet und der Druck in der Apparatur festgestellt. Wir haben einen merklichen Druckanstieg (Empfindlichkeit 10^{-4} mm *Hg*) nicht feststellen können. Beim Überleiten des bestrahlten und vorübergehend ausgefrorenen Chlordioxyddampfes über Quecksilberjodid wird also kein Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

Da im normalen Betrieb der Apparatur der Druck bereits im Laufe von 10 Minuten von 10^{-4} auf $1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ mm *Hg* anstieg und da wir jetzt das Reaktionsprodukt von 12 Stunden auf einmal der Untersuchung unterzogen, so handelt es sich hier um einen recht empfindlichen Nachweis. Es darf daher aus dieser Beobachtung der Schluß gezogen werden, daß jedenfalls solche Chloroxyde, die als solche oder in Berührung mit HgJ_2 und J_2 unbeständiger und reaktionsfähiger als Chlordioxyd sind, nicht als Nebenprodukte entstanden sind[1]). Diese Aussage dürfte namentlich für das Chlorhexoxyd Cl_2O_6 zutreffen, dessen photochemische Bildung aus ClO_2, wie S. 222 erwähnt, unter anderen Versuchsbedingungen beobachtet wurde und von der bekannt ist, daß es sich knapp oberhalb Zimmertemperatur, bei etwa 40° C schon ziemlich rasch zersetzt[2]).

Wenn nun demnach die Prüfung auf Sauerstoff keine Anzeichen für die Bildung von Nebenprodukten geliefert hat, so ist damit allein das vollständige Fehlen von solchen gleichwohl noch nicht bewiesen. Denn für eine präzise Auswertung des obigen negativen Befundes würde eine genauere Kenntnis der Reaktionsfähigkeit der in Frage kommenden Chloroxyde insbesondere gegenüber HgJ_2 und J_2 erforderlich sein. Solange diese fehlt, muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß ein Chloroxyd sich dem beschriebenen indirekten Nachweis entzieht, indem es dabei weder genügend rasch thermisch zersetzt wird, noch mit einem der vorhandenen Reagenzien (HgJ_2, J_2) unter Sauerstoffentwicklung reagiert. Auch mit der Möglichkeit einer Reaktion mit diesen Reagenzien ohne O_2-Abspaltung (unter Bildung von Jodoxyden) mußte gerechnet werden[3]). Trotzdem kann jedoch, wie in einer besonderen Diskussion am Ende dieser Mitteilung (S. 248) gezeigt werden soll, schon aus den bisherigen Beobachtungen, wenn man sie alle zusammennimmt, mit großer Sicherheit gefolgert werden, daß bei unserem Versuch tatsächlich überhaupt keine Nebenprodukte in nachweisbaren Mengen entstanden sind.

Zu dem negativen Ergebnis der Prüfung auf Sauerstoff ist zu bemerken, daß damit zugleich der Beweis erbracht wurde, daß das

[1]) Anzeichen für die Bildung von Oxydationsprodukten des Jods konnten allerdings gefunden werden, doch handelt es sich dabei nur um geringe Spuren, die im vorliegenden Zusammenhange keine Rolle spielen. Vgl. hierzu die Bemerkung S. 242. [2]) H.-J. Schumacher und G. Stieger, Z. anorg. allg. Chem. **184** (1929) 272. [3]) Vgl. Fußnote 1 auf dieser Seite.

Chlordioxyd selbst, welches ja bei unserem Versuch dem Chlor in 40fachem Überschuß beigemischt war, bei der Reaktion des freien Chlors mit HgJ_2 unter dem Einfluß der lokalen Erwärmung weder thermisch zersetzt noch zur Reaktion unter Sauerstoffentwicklung mit HgJ_2 oder J_2 angeregt wurde. Diese Feststellung ist wichtig, weil durch Vorgänge dieser Art ein etwaiger Isotopieeffekt besonders leicht hätte zunichte gemacht oder vermindert werden können.

Die Atomgewichtsbestimmung.

Es stellte sich nunmehr die Aufgabe, das Atomgewicht des photochemisch erzeugten Chlors zu bestimmen. Zur Verfügung standen hierfür 0·9 g Chlor in Form von 3·5 g $HgCl_2$. Diese Menge reicht, wie W. Kuhn und H. Martin (loc. cit.) gezeigt haben, aus, um eine genaue Bestimmung auf chemischem Wege durchzuführen. Bekanntlich ist eine solche Atomgewichtsbestimmung außerordentlich zeitraubend, doch hat es sich gezeigt, daß sie nicht zu umgehen war.

a) Optische Bestimmung.

Eine von K. Wieland im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführte optische Untersuchung unseres Präparates hatte nämlich ergeben, daß ein Isotopentrenneffekt, wenn überhaupt vorhanden, sehr klein war. Es wurden dort die $HgCl$-Emissionsbanden des gewöhnlichen und unseres photochemisch erzeugten Quecksilberchlorids aufgenommen und genau photometriert. Das Ergebnis war, daß das Intensitätsverhältnis $Cl^{35}:Cl^{37}$, für welches mit gewöhnlichem $HgCl$ der Wert 2·95:1 gefunden wurde, bei unserem Präparat nach 3·1:1 verschoben ist. Das würde einer Atomgewichtsverschiebung von 35·457 auf 35·438 entsprechen. Diese geringe Verschiebung liegt zwar in der von uns erwarteten Richtung; doch war der mögliche Fehler ungefähr ebenso groß wie der beobachtete Effekt selbst. Die Tatsache einer Verschiebung war somit nicht mit absoluter Sicherheit nachgewiesen. Aus diesem Grunde haben wir eine chemische Atomgewichtsbestimmung vorgenommen. Sie wird im nachfolgenden, soweit dies noch erforderlich ist, beschrieben. Es sei vorweggenommen, daß sie das von K. Wieland erhaltene Ergebnis bestätigte.

b) Chemische Bestimmung.

Der Gang einer chemischen Atomgewichtsbestimmung des Chlors, ausgehend von einem durch J_2 und HgJ_2 verunreinigten $HgCl_2$-Präparat

ist bereits von W. Kuhn und H. Martin (loc. cit.) in allen Einzelheiten beschrieben worden. Da es sich im vorliegenden um eine fast identische Aufgabe handelte, haben wir uns in allen Einzelheiten an die dort gegebenen Vorschriften gehalten und dürfen daher wegen der Einzelheiten auf die zitierte Arbeit verweisen.

Selbstverständlich wurde bei der Prüfung und Reinigung der zur Verwendung gelangenden Reagenzien besondere Sorgfalt beachtet. Als Gefäßmaterialien kamen nur Quarz, Platin und in einzelnen Fällen Jenaer Glas zur Anwendung.

Über jene Vorschriften hinausgehend haben wir lediglich der Prüfung auf etwa vorhandene Jodspuren ganz besondere Sorgfalt gewidmet. Wir hatten nämlich durch Prüfung des $HgCl_2$-Präparates mit Kaliumjodid und Stärke Andeutungen dafür gefunden, daß, wenn auch nur in äußerst geringen Spuren, eine oxydierende Substanz vorhanden war. Es lag der Verdacht nahe, daß es sich um Spuren von Jodpentoxyd (Jodsäure) oder andere Oxyde oder Sauerstoffsäuren des Jodes handelte. Solche konnten grundsätzlich durch Oxydation von Jod (welches durch Chlor aus HgJ_2 freigesetzt wird) durch ClO_2 oder andere Chloroxyde entstanden sein. Diesem Umstand wurde beim Gang der Analyse, der dadurch gestört werden konnte, besondere Rechnung getragen.

Die chemische Atomgewichtsbestimmung gliedert sich in zwei Teile: 1. Überführung des photochemisch erzeugten $HgCl_2$ in reinste Salzsäure. 2. Quantitative Synthese von *AgCl*.

1. Überführung des photochemisch erzeugten $HgCl_2$ in reinste Salzsäure.

Die filtrierte $HgCl_2$-Lösung, die noch Jod und HgJ_2 (eventuell auch Spuren von Oxydationsprodukten des Jods) enthält, wird zunächst mit Ammoniak und Hydrazin behandelt, wobei sich das Quecksilber als Metall abscheidet. Darauf wird die abgeheberte Lösung mit Natriumnitrit und Schwefelsäure versetzt und das freie Jod durch Kochen und Einleiten von reinem Wasserdampf aus der Lösung entfernt. Nun wird das Chlorion als *AgCl* gefällt und durch dreimaliges Umfällen mit Ammoniak und Salpetersäure gereinigt. Schließlich wird das *AgCl* im Wasserstoffstrom zu Chlorwasserstoff reduziert, der letztere in Wasser aufgenommen und durch Neutralisation mit Kaliumbicarbonat in Kaliumchlorid übergeführt. (Der zur Reduktion verwendete Wasserstoff wurde dabei der Einfachheit halber einer

Bombe entnommen, also nicht elektrolytisch entwickelt; dafür aber mußte der Wasserstoff zusätzlich noch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle passieren, in welcher etwaige Öldämpfe usw. ausgefroren worden wären.) Aus konzentriert wässeriger Lösung wird dann das *KCl* zur weiteren Reinigung, insbesondere zur Beseitigung etwa noch vorhandener Jodspuren, mehrere Male mit Aceton gefällt.

In der hierbei anfallenden Mutterlauge konnte, nachdem diese stark eingeengt und von Aceton befreit war, kein Jod mehr nachgewiesen werden. Somit war also durch die Reduktion und anschließende Oxydation das bei der Atomgewichtsbestimmung störende Jod unabhängig von der Oxydationsstufe, in der es eventuell ursprünglich vorgelegen hatte, vollkommen entfernt worden. Das umkristallisierte *KCl* wurde nochmals als *AgCl* gefällt und letzteres im H_2-Strom zu *HCl* reduziert.

2. Synthese von *AgCl*.

Die eigentliche Atomgewichtsbestimmung besteht in der genauen Wägung eines Quarzkölbchens, in welchem eine genau gewogene Menge reinsten Silbers[1]) mit reinster Salpetersäure zunächst vollständig und verlustfrei gelöst wird. Aus der so weit wie möglich verdünnten $AgNO_3$-Lösung fällt man das Silber mit einer überschüssigen Menge der zu prüfenden Salzsäure als Silberchlorid aus. Dabei wird die Salzsäure jeweils kurz vor der Ausführung der Atomgewichtsbestimmung aus dem gereinigten *AgCl*-Vorrat frisch hergestellt. Die überstehende Lösung, bestehend aus Salzsäure und Salpetersäure wird vorsichtig aus dem Quarzkölbchen abgedampft, das *AgCl* getrocknet, geschmolzen und zur genauen Wägung gebracht. Unter Zugrundelegung des Atomgewichtes des Silbers (107˙880) wird dann aus dem Gewichtsverhältnis *AgCl*:*Ag* das Atomgewicht des Chlors gefunden aus der Beziehung:

$$\text{Atomgewicht Chlor} = 107{\cdot}880 \cdot \frac{\text{Gew. } AgCl - \text{Gew. } Ag}{\text{Gew. } Ag}.$$

Wir haben zwei Bestimmungen mit dem photochemisch erzeugten Chlor und eine mit gewöhnlichem Chlor durchgeführt. Die zweite Bestimmung mit photochemischem Chlor wurde dabei in der Weise vor-

[1]) Das Silber kam in der Form von Kügelchen zu je 1 g zur Anwendung. Wir waren in der glücklichen Lage, dieselben einem kleinen Vorrat eines eigens für Atomgewichtsbestimmungen hergestellten Silberpräparates entnehmen zu können, der bei früherer Gelegenheit von Herrn Prof. O. Hönigschmid in München freundlichst zur Verfügung gestellt worden war.

genommen, daß das von der ersten Bestimmung her als *AgCl* vorliegende Chlor nochmals vorübergehend in *KCl* verwandelt und in dieser Form nochmals durch Umkristallisieren aus Wasser—Aceton gereinigt wurde. Da diese Reinigungsmethode als äußerst wirksam hinsichtlich der Entfernung letzter Jodspuren erkannt ist, so ist mit der gefundenen guten Übereinstimmung der Wägungsergebnisse zugleich ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß die ermittelten Atomgewichtswerte nicht etwa durch Jodspuren gefälscht sind. Die im einzelnen erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Chlor	*Ag* im Vakuum	*AgCl* im Vakuum	Atomgewicht des Chlors
1. Aus $HgCl_2$	1·148950	1·526376	35·438
mit photochemisch erzeugtem Chlor .	0·984545	1·307952	35·437
2. Aus käuflicher *HCl* .	1·017400	1·351763	35·454

Der beim gewöhnlichen Chlor gefundene Wert von 35·454 ist um 0·003 Einheiten kleiner als der anerkannte Atomgewichtswert. Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß wir eine Schmelzung des *AgCl* im Chlor-Chlorwasserstoffstrom unterlassen haben. Diese Schmelzung des *AgCl* vor der Wägung ist bei einer genauesten, absoluten Atomgewichtsbestimmung erforderlich, um winzige Spuren metallischen Silbers, die in dem in der beschriebenen Weise hergestellten Chlorsilber stets enthalten sind, in *AgCl* zu verwandeln. Da es indessen bei den vorliegenden Versuchen lediglich auf die Differenz gegenüber gewöhnlichem Chlor ankommt, war es unwesentlich, daß diese Korrektur, die in beiden Fällen gleich groß ist, berücksichtigt wurde. Im übrigen sei zur Größe dieser Korrektur bemerkt, daß W. Kuhn und H. Martin (loc. cit.) hierfür im Mittel mehrerer Versuche den Wert von 0·0038 Einheiten des Atomgewichtes feststellten. Der genannte Betrag stimmt mit dem in dieser Arbeit gefundenen Differenzbetrag von 0·003 zwischen dem für gewöhnliches Chlor gefundenen und dem anerkannten Atomgewichtswert gut überein. Diese Übereinstimmung wie auch die geringe Schwankung in den für das photochemische Chlor enthaltenen Atomgewichtswerten lassen erkennen, daß der Fehler in der Bestimmung höchstens etwa 0·001 Einheiten des Atomgewichtes beträgt. Dieser Fehler ist nicht vergleichbar mit

der Größe der festgestellten **Atomgewichtsverschiebung**, die, wie man aus der Tabelle entnimmt, eine **Größe von $0{\cdot}016_5$ Einheiten des Atomgewichtes besitzt.**

Wenn wir an Stelle des Atomgewichtes das Mischungsverhältnis, in welchem die Chlorisotopen Cl^{35} und Cl^{37} zugegen sind, angeben wollen, so brauchen wir nur zu überlegen, daß das Atomgewicht A eines Gemisches von a Atomen vom Gewicht 35 und b Atomen vom Gewicht 37 gleich ist

$$A = \frac{a \cdot 35 + b \cdot 37}{a + b}.$$

Hieraus erhalten wir für das Verhältnis $a:b$ durch Einsetzen der gefundenen Werte $A = 35{\cdot}454$ und $A = 35{\cdot}4375$ die Werte

3·41 : 1 (gewöhnliches Chlor) und
3·57 : 1 (photochemisches Chlor).

Man sieht daraus, daß das Mischungsverhältnis sich um 5·1% zugunsten des Cl^{35} verschoben hat. Die Verschiebung stimmt mit der allerdings mit geringerer Sicherheit auf optischem Wege bestimmten Verschiebung (vgl. S. 241) sogar genau überein.

Diskussion der Größe des Trenneffektes.

Wie wir in der Einleitung bereits ausführten, kommen für die Beurteilung der Größe des erzielten Anreicherungseffektes grundsätzlich die folgenden Möglichkeiten in Frage:

1. Das Vorhandensein eines kontinuierlichen Untergrundes. 2. Geringe Zerfallswahrscheinlichkeit der in diskrete optische Anregungszustände übergeführten Moleküle. 3. Gegenseitige Überdeckung der Isotopenbändchen infolge starker Verbreiterung. 4. Störungen bei der chemischen Abtrennung der Reaktionsprodukte von unverändertem Ausgangsmaterial. 5. Photochemische Folgereaktionen (Kettenreaktionen). 6. Ungenaue Koinzidenz der eingestrahlten Wellenlänge mit der Wellenlänge der Absorptionsbande.

1. Was Punkt 1 betrifft, so zeigt bereits der S. 216 bis 218 durchgeführte Vergleich mit Phosgen, daß **die Annahme eines starken kontinuierlichen Untergrundes als Erklärung für die Kleinheit des beobachteten Trenneffektes nicht in Frage kommt.** Im genaueren läßt sich auf Grund einiger Absorptionsaufnahmen, die mit dem Eisenspektrum aufgenommen wurden, mit Sicherheit sagen, daß der Anteil der kontinuierlichen Absorption an der Gesamtabsorption bei ClO_2 im Gebiet der von uns benutzten Banden weniger als 50%, bei anderen Banden sogar nur ganz wenige Prozent ausmacht. Trotzdem ist aber der an ClO_2 beobachtete Trenneffekt, der bei Berücksichtigung des Untergrundein-

flusses mindestens doch die Hälfte des theoretisch möglichen Betrages erreichen müßte, nur von ähnlich kleiner Größe wie die an Phosgen beobachteten Effekte [1]).

2. Die an zweiter Stelle genannte Möglichkeit der Annahme einer geringen Zerfallswahrscheinlichkeit für die diskreten Anregungszustände kommt als Erklärung für den geringen Anreicherungseffekt gleichfalls kaum in Frage, da, wie früher bereits ausgeführt wurde (vgl. S. 218 bis 219), keinerlei Veranlassung für eine derartige Annahme besteht. Hierzu kann noch bemerkt werden, daß die mit den Linien $\lambda = 3650$ bis 3663 Å zugeführte Energie im Betrage von $h\nu \cdot N_L = 77$ kcal/Mol auch für die angenommene Primärreaktion, den Zerfall in $O + ClO$, der nach Gleichung (2) (S. 222) ungefähr 60 kcal erfordert, bei weitem ausreichend ist.

3. Zu der Frage, in welchem Maße die Überlappung der Bändchen eine Verminderung des Trenneffektes verursachen konnte, ist zu bemerken, daß eine teilweise gegenseitige Überdeckung der Banden infolge ihrer natürlichen Form und besonders infolge der hinzukommenden Verbreiterung durch Prädissoziationseffekte zwar vorhanden ist, daß sie aber sicher ebenfalls nicht entfernt ausreicht, um die Kleinheit des Effektes zu erklären. Wir dürfen dies wiederum aus einem Vergleich mit dem analogen Falle bei Phosgen schließen: Dort konnte durch besondere Messungen[2]) gezeigt werden, daß Trenneffekte von der hier beobachteten Größenordnung durch Bandenüberlappung quantitativ nur dann erklärt werden können, wenn die Banden so stark verbreitert sind, daß die Isotopenkomponenten bis fast zur Unkenntlichkeit miteinander verschmolzen sind. Da jedoch die Isotopieaufspaltung im ClO_2-Spektrum in ausgezeichneter Weise nicht nur an der von uns benutzten Schwingungsbande, sondern sogar an einer großen Zahl von weiter im Kurzwelligen gelegenen, also noch stärker verbreiterten Banden (bis etwa 3000 Å) beobachtet wird, so kann also der Überlappungseffekt, wie gesagt, hier tatsächlich keine ausschlaggebende Rolle gespielt haben.

4. Eine zusätzliche Zersetzung von ClO_2 bei der chemischen Abtrennung des photochemisch freigemachten Chlors vom unzersetzten ClO_2 ist mit Sicherheit nicht in nennenswertem Umfange eingetreten. Dieses geht einmal aus dem besonders geführten Nachweis hervor, daß HgJ_2 durch ClO_2 nicht verändert wird. Auf der anderen Seite ist das Chlordioxyd auch bei der an sich heftigen Reaktion des Chlors mit dem HgJ_2 unbeteiligt geblieben, wie ja zum einen Teil daraus hervorgeht, daß bei dieser Operation nicht die geringste

---

[1]) Die Effekte bei $COCl_2$ betragen bei der Anreicherung von Cl^{35} (Al-Linie $\lambda = 2816$ Å) 0·025 Einheiten (W. Kuhn und H. Martin, loc. cit.), bei der Anreicherung von Cl^{37} (Be-Linie $\lambda = 2651$ Å) 0·011 Einheiten des Atomgewichtes (nach bisher unveröffentlichten Versuchen, vgl. S. 215, Anm. 2). Der Anteil der kontinuierlichen Absorption beträgt hierbei 75 bzw. 95% der Gesamtabsorption. Die auf Grund dieser Zahlen offensichtlich noch bestehende Diskrepanz zwischen dem Untergrundanteil und der eingetretenen Atomgewichtsverschiebung kann, wie eingangs dieser Mitteilung (vgl. S. 214 bis 216) erwähnt und erläutert wurde, durch verminderte Zerfallswahrscheinlichkeit der diskreten Anregungszustände bzw. durch Überlappung der Absorptionsbanden quantitativ gedeutet werden. Etwas Entsprechendes ist, wie sich zeigt, im Falle von ClO_2 nicht möglich. [2]) Anm. 2, S. 215.

Sauerstoffentwicklung beobachtet werden konnte, zum anderen Teil daraus, daß das gebildete $HgCl_2$ (und Jod) keine Stoffe, die aus HJ Jod frei machen würden, in irgendwie nennenswerten Mengen enthielt (vgl. S. 240). Das eine oder andere hätte aber der Fall sein müssen, wenn das bei der Operation gebildete Jod mit dem ClO_2 reagiert hätte. Diese Beobachtung deckt sich übrigens mit Angaben der Literatur[1]), die besagen, daß ClO_2 und Jod nur im feuchten Zustand miteinander reagieren.

5. Nach dem Fehlschlagen der bisher diskutierten Deutungsversuche liegt es zunächst nahe, die ausschlaggebende Ursache für die Geringfügigkeit des Trennergebnisses in reaktionskinetischen Komplikationen bei der photochemischen Reaktion selbst zu suchen. In der Tat war es ja auch nicht sicher vorauszusagen, ob die diesbezüglich ergriffenen Vorsichtsmaßnahmen wie die Wahl eines extrem niedrigen Arbeitsdruckes und die Darbietung von genügend Gefäßwand den erwarteten Erfolg wirklich zeitigen würden. Nun haben aber die im Anschluß an den eigentlichen Bestrahlungsversuch zur Klärung dieser Frage angeführten Prüfungen nicht den geringsten Anlaß gegeben, an der Wirksamkeit jener Maßnahmen zu zweifeln. Die im nachfolgenden etwas ausführlicher und in Zusammenhang gegebene Diskussion aller dieser Prüfungen wird diese Aussage in noch höherem Maße gesichert erscheinen lassen.

Was zunächst die unter den üblichen Versuchsbedingungen zu erwartende Ausbildung von Reaktionsketten betrifft, so hat die von uns ausgeführte Bestimmung der Quantenausbeute in bezug auf die Bildung von Sauerstoff und Chlor (vgl. S. 237 bis 239) klar gezeigt, daß eine Kettenreaktion von ins Gewicht fallender Kettenlänge bei unserer Versuchsanordnung mit Sicherheit unterdrückt war. Es ist auf Grund der etwa gleich 1 gefundenen Quantenausbeute unwahrscheinlich, daß überhaupt eine auch nur ein einziges Kettenglied lange Kettenreaktion abgelaufen ist, doch läßt die Meßgenauigkeit immerhin die Möglichkeit einer solchen offen. Eine so kurze Reaktionskette würde aber, wie man sich an Hand etwa des S. 222 wiedergegebenen Kettenschemas (2) bis (4) leicht überzeugt, den Trennungseffekt nur auf ein Drittel des idealen Höchstwertes ermäßigen können.

Unter solchem Gesichtspunkte betrachtet, ist die Möglichkeit einer schädlichen Wirkung etwaiger anderer Folge- und Nebenreaktionen, wie man sich an Hand der unter den Formeln (3) bis (10) (S. 222 bis 223) bereits angeführten und nachfolgend kurz diskutierten Reaktionsmöglichkeiten leicht überzeugt, als besonders gering zu bezeichnen. Trotzdem verlohnt sich eine Diskussion der in Frage kommenden Nebenreaktionen auf der Grundlage der diesbezüglich gemachten Beobachtungen, und zwar namentlich insofern als dabei neue Anhaltspunkte gewonnen werden, die auf das Fehlen einer auch nur kurzen Kettenreaktion hindeuten.

Wenn bei unserem Bestrahlungsversuch Nebenprodukte wie Cl_2O_6 oder Cl_2O entstanden wären und wenn ein solches Oxyd bei der späteren Entfernung des photochemisch entstandenen Cl_2 aus dem Reaktionsgemisch (vgl. S. 230) mit den bei dieser Operation anwesenden Reagenzien HgJ_2, $HgCl_2$ und J_2 nicht reagiert hätte, also mit dem unzersetzten ClO_2 unverändert wieder ausgefroren worden wäre, so hätte, da die fraglichen Oxyde stöchiometrisch anders als ClO_2 zusammengesetzt sind, die in Wirklichkeit gefundene stöchiometrische Übereinstimmung zwischen

[1]) KAEMMERER, Pogg. Ann. **138** (1869) 405.

der gebildeten Sauerstoff- und Chlormenge ($2O_2+1Cl_2$) nicht beobachtet werden können. (Von einer grundsätzlich möglichen Kompensation dieses Effektes durch gleichzeitige Bildung von Cl_2O_6 und Cl_2O im Verhältnis $3Cl_2O_6:2Cl_2O$, das ist insgesamt $2O_2:1Cl_2$, sei dabei abgesehen.) Wenn andererseits die in Frage stehenden Chloroxyde mit HgJ_2, $HgCl_2$ oder J_2 reagiert hätten, so wären zwar die soeben präzisierten einfachen Verhältnisse unter Umständen unübersichtlich geworden; doch hätte sich in diesem Falle ein als Nebenprodukt entstandenes Chloroxyd in anderer Weise zu erkennen geben müssen, und zwar entweder bei der Prüfung auf O_2-Bildung (vgl. S. 239 bis 240) anläßlich der Entfernung des Cl_2 aus dem Raktionsgemisch (vgl. S. 230) oder aber durch die Bildung von Jod-Oxydationsprodukten. Da diese Prüfungen negativ bzw. praktisch negativ verliefen, so folgt aus der vorstehenden Überlegung insgesamt, daß unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen andere Reaktionsprodukte als O_2 und Cl_2 tatsächlich nicht in nennenswerten Mengen entstanden sein können.

Wenn man will, kann man in der Tatsache, daß bei den Versuchen genau genommen etwas mehr O_2 als Cl_2 gefunden wurde ($O_2:Cl_2$, gefunden $1{\cdot}7:0{\cdot}7=2{\cdot}4:1$, anstatt $2:1$), eine Andeutung dafür erblicken, daß vielleicht eine kleine Menge Chlormonoxyd etwa infolge der Reaktion

$$ClO+ClO_2\rightarrow Cl_2O+O_2\ (+36\text{ kcal}) \qquad (9)$$

oder

$$ClO_3+ClO_2\rightarrow Cl_2O+2O_2 \qquad (5)$$

gebildet wurde. Auf den Isotopentrenneffekt würden beide Reaktionen keinen Einfluß gehabt haben, weil das als Cl_2O vorliegende Chlor nach dem Mitgeteilten sich keinesfalls unter dem an das Quecksilber gebundenen Chlor befinden konnte.

Sollte nun bei unserem Versuch nebenbei wirklich Cl_2O entstanden sein[1]) und zwar im besonderen nach Gleichung (5), so würde das heißen, daß die Voraussetzung für einen Kettenmechanismus mit ClO_3 als Kettenträger (vgl. S. 222) auf der Grundlage der Reaktion

$$O+ClO_2\rightarrow ClO_3 \qquad (3)$$

immerhin gegeben war. Da indessen eine mehrgliedrige Kettenreaktion mit Sicherheit ausgeschlossen ist, so mußte man in diesem Falle annehmen, daß das intermediär gebildete ClO_3 im wesentlichen nach der Reaktion (5) und außerdem vielleicht nach einer der Kettenabbruchreaktionen

$$ClO_3+ClO_3\rightarrow Cl_2O_6 \qquad (6)$$

oder

$$ClO_3+ClO_3\rightarrow Cl_2+3O_2 \qquad (7)$$

verschwand. Dabei würde nur die Reaktion (7) vermindernd auf den Trenneffekt wirken. Es liegen aber Angaben vor, nach welchen Reaktion (6) gegenüber Reaktion (7) wegen der erheblichen Aktivierungswärme der letzteren Reaktion[2]) bei Zimmertemperatur bevorzugt ist; desgleichen soll auch eine Vergrößerung an

[1]) Wie schon in den Ausführungen S. 240 zum Ausdruck gebracht wurde, konnte sich Cl_2O leichter als Cl_2O_6 dem Nachweis entziehen. Das hängt damit zusammen, daß Cl_2O_6 auffälligere Eigenschaften besitzt. Cl_2O_6 hätten wir vermutlich schon an seiner Farbe erkennen können. [2]) M. Bodenstein, E. Padelt und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 209. M. Bodenstein und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 233.

Gefäßoberfläche die Bildung von Cl_2O_6 begünstigen[1]). Für das Auftreten von Cl_2O_6 haben wir aber andererseits keine Anzeichen gefunden. Die Diskussion betreffend Cl_2O-Bildung darf demnach auf die beiden Reaktionen (5) und (9) beschränkt bleiben, auf zwei mögliche Nebenreaktionen also, die in unserem Sinne gänzlich ungefährlich sind. Sie bewirken lediglich eine Verminderung der Ausbeute an freiem Chlor.

Insgesamt geht aus der vorstehenden Diskussion hervor, daß die bei der photochemischen Zersetzung von Chlordioxyd als Primärprodukte zu erwartenden OCl-Radikale und O-Atome unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen offenbar sehr rasch und ohne größere Umwege, wahrscheinlich unter Mitwirkung der reichlich vorhandenen Gefäßoberfläche unter Bildung von Cl_2- und O_2-Molekülen abreagieren bzw. rekombinieren. Die durch die Beobachtung nicht ausgeschlossene Bildung von Cl_2O in kleinen Mengen erweist sich als eine den Trenneffekt nicht berührende Nebenreaktion. Für andere, den Trenneffekt vermindernde Komplikationen, insbesondere für das Auftreten von Kettenreaktionen können keine Anzeichen gefunden werden. Der Versuch, den beobachteten geringen Anreicherungseffekt als Folge von reaktionskinetischen Komplikationen bei der photochemischen Reaktion zu verstehen, ist damit ebenfalls fehlgeschlagen.

6. Demgegenüber läßt sich leicht zeigen, daß sich die Kleinheit des Effektes allein durch ungenaue und unrichtige Koinzidenz der eingestrahlten Lichtwellenlängen mit den Absorptionsbändchen des ClO_2 erklären läßt. Mangels eingehender Absorptionsmessungen, durch welche Aufschlüsse über die genauere Bandenform und -stärke erhalten werden könnten, können wir die erforderliche Abschätzung nur sehr roh vornehmen. Die Abschätzung wird aber ausreichen, um das Wesentliche zu zeigen. Die Verhältnisse sind skizzenhaft in Abb. 5 angedeutet. Es sind dort die Maxima der drei in Frage kommenden Absorptionsbändchen — ein Isotopendublett und die 35-Komponente eines weiteren, ebenso intensiv angenommenen Dubletts — im richtigen Abstand eingezeichnet, desgleichen die eingestrahlten Hg-Linien (vgl. auch Tabelle 1). Dabei sind die Bändchen der Einfachheit halber symmetrisch gezeichnet, also ohne den an sich vorhandenen steileren Abfall nach der kurzwelligen Seite hin. Die gewählte Bandenbreite entspricht übrigens roh dem Bilde, welches man z. B. aus der

[1]) M. Bodenstein und H.-J. Schumacher, loc. cit., und M. Bodenstein, P. Harteck und E. Padelt, Z. anorg. allg. Chem. **147** (1925) 233.

Photometerkurve in der Arbeit von FINKELNBURG (loc. cit.) erhält, ebenso wie aus Kurven, die auf Grund eigener Aufnahmen angefertigt wurden.

Wir haben, wie S. 221 bereits erwähnt, durch Aufnahmen des *Hg*-Bogens mit verschiedenen Belichtungszeiten und bei großer Spaltbreite festgestellt, daß die Intensitäten der drei Linien sich ungefähr wie

$$J_{\mathrm{I}} : J_{\mathrm{II}} : J_{\mathrm{III}} \approx 3:1:1$$

verhalten. Wir führen jetzt die Abschätzung unter Zugrundelegung dieses Intensitätsverhältnisses aus.

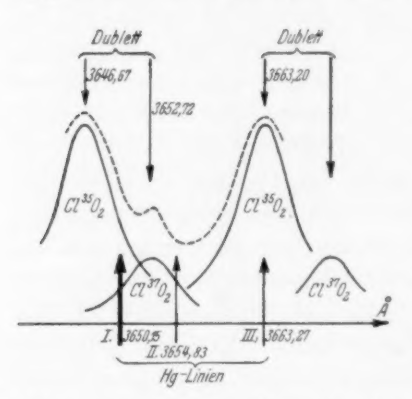


Abb. 5. Schematische Übersicht über die spektrale Lage der *Hg*-Linien relativ zur Lage der ClO_2-Banden. Die Absorptionsbanden sind in willkürlicher Intensität, Breite und Form (symmetrisch) und unter Außerachtlassung des kontinuierlichen Untergrundes, jedoch unter Beachtung der Häufigkeit der Isotopen eingezeichnet. Die gestrichelte Kurve deutet die Absorptionskurve an, die durch Superposition der Einzelbanden zustande kommt.

Wir stellen uns vor, daß in dem ClO_2-Gas vier Lichtquanten der Linie I (siehe Abb. 5) zur Absorption gebracht werden. Von den Linien II und III werden dann in derselben Zeit je 4/3 Lichtquanten absorbiert werden, wenn man die vorhin gemachten Intensitätsangaben berücksichtigt sowie dem Umstand, daß der Absorptionskoeffizient des ClO_2 für alle drei Linien etwa denselben Betrag hat.

Wegen des natürlichen Mischungsverhältnisses der Chlorisotopen $Cl^{35} : Cl^{37} = 3:1$, dem auch in der Abbildung durch die relative Höhe der zusammengehörigen Komponenten eines Dubletts Rechnung getragen ist, dürfen wir, da die Linie I zwischen den Komponenten 35 und 37 liegt, erwarten, daß durch die vier Quanten der Linie I 3 Atome Cl^{35} und 1 Atom Cl^{37} freigemacht werden. Da ferner die Linien II und III annähernd mit Cl-^{37} bzw. Cl^{35}-Banden koinzidieren, werden sie je weitere 4/3 Atome Cl^{37} bzw. 4/3 Atome Cl^{35} in Freiheit setzen. Insgesamt haben wir also:

$$(3\,Cl^{35} + 1\,Cl^{37}) + 4/3\,Cl^{37} + 4/3\,Cl^{35} = 13/3\,Cl^{35} + 7/3\,Cl^{37}$$

oder ein Mischungsverhältnis $Cl^{35} : Cl^{37}$ vom Betrage $13:7 \approx 2:1$. Dieses wäre gleichbedeutend mit einer gewissen Anreicherung von Cl^{37}.

Um dieses Ergebnis von etwas anderer Seite zu beleuchten, wollen wir es vergleichen mit demjenigen, welches man erhält, wenn man die in der Tabelle 1 nach KAYSER zitierten Linienintensitäten unter sonst gleichen Voraussetzungen zugrundelegt. Wenn wir die KAYSERschen Angaben so auffassen, daß die wirklichen Intensitäten weit stärker als etwa nur proportional den angegebenen Zahlen ansteigen, so können wir die mit „6" als relativ schwach gekennzeichneten Linien gegenüber den mit „10" bezeichneten vernachlässigen und haben dann dementsprechend mit

$$J_{\mathrm{I}} : J_{\mathrm{II}} : J_{\mathrm{III}} \approx 1:0:1$$

analog wie vorhin:

$$(3\,Cl^{35} + 1\,Cl^{37}) + 4\,Cl^{35} = 7\,Cl^{35} + 1\,Cl^{37},$$

also für das Mischungsverhältnis $Cl^{35}:Cl^{37}$ den Wert 7:1, was eine starke Anreicherung von Cl^{35} bedeuten würde. Wie eingangs dieser Arbeit erwähnt wurde, war auf Grund solcher Abschätzungen ein Trennungseffekt von ähnlicher Größe ursprünglich erwartet worden.

Bei Zugrundelegung der von uns selbst bestimmten relativen Linienintensitäten erwarten wir somit eine kleine Anreicherung von Cl^{37}, bei Zugrundelegung der von KAYSER angegebenen Intensitäten dagegen eine starke Anreicherung von Cl^{35}. Angesichts dieser Unstimmigkeit in der Abschätzung des zu erwartenden Mischungsverhältnisses ist es nicht weiter erstaunlich, daß der in Wirklichkeit gefundene Trennungseffekt recht klein ausgefallen ist. Es wäre nicht erstaunlich gewesen, wenn er sogar ein anderes Vorzeichen als das von uns beobachtete gehabt hätte. Jedenfalls aber wird der Betrag des gefundenen Effektes durch die Gegenüberstellung der eigenen Intensitätsmessungen mit den KAYSERschen Angaben völlig verständlich.

Bei der vorigen Abschätzung ist im übrigen noch nicht berücksichtigt, daß die Bändchen in Wirklichkeit nicht genau symmetrisch sind, sondern daß sie, wie man durch genaue Betrachtung der Photometerkurven feststellt, trotz der bereits erheblichen Verbreiterung durch Prädissoziation noch einen nach der kurzwelligen Seite hin deutlich steileren Intensitätsabfall zeigen. Wenn man diese Tatsache berücksichtigt, darf man nicht mehr erwarten, daß die intensivste Linie I natürliches Isotopengemisch freimacht; vielmehr verschiebt sich dann die Wirkung dieser Linie zugunsten von Cl^{35}, und man übersieht leicht, daß sich dadurch das zuerst abgeschätzte Mengen-

verhältnis $Cl^{35}:Cl^{37}=2:1$ ohne weiteres auf 3:1 oder mehr, also in der Richtung auf den tatsächlich beobachteten Wert erhöhen kann. Durch Berücksichtigung der Abschattierung der Bändchen nach dem Langwelligen (nach rechts in Abb. 5) würden übrigens auch die in der Abbildung ungleichen Absorptionskoeffizienten für die drei Linien ähnlicher werden, indem dadurch die 37-Komponente des linken Dubletts an Intensität gewinnen würde.

Insgesamt folgt aus den vorstehenden Überlegungen, daß der beobachtete geringe Verschiebungseffekt sich auf Grund der relativen Intensitäten der drei eingestrahlten Quecksilberlinien und deren Koinzidenz mit den Isotopenkomponenten des ClO_2-Spektrums völlig erklären läßt. Die zweifellos vorhandene teilweise Überlappung der Bändchen sowie die geringe kontinuierliche Absorption dürften außerdem im Sinne einer Effektverminderung wirksam, jedoch nicht ausschlaggebend sein.

Zusammenfassung.

Chlordioxyd wird mit monochromatischem ultraviolettem Licht (Quecksilber-Liniengruppe $\lambda = 3650$, 3655 und 3663 Å) zersetzt, in der Absicht, auf diesem Wege eine teilweise Trennung der Chlorisotopen durchzuführen; womöglich sollte hierdurch eine Verbesserung des bisher bei Phosgen erzielten photochemischen Trenneffektes bewirkt werden.

Die folgenden, der Literatur zu entnehmenden Daten ließen einen Versuch mit Chlordioxyd lohnend erscheinen:

1. Chlordioxyd ist stark lichtempfindlich.

2. Es besitzt ein im nahen Ultraviolett sehr intensives Bandenspektrum, welches erstens den Isotopieeffekt und zweitens die Erscheinung der Prädissoziation zeigt.

3. Die dem Bandenspektrum überlagerte kontinuierliche Absorption des ClO_2 ist, insbesondere im Gebiete der zu benutzenden Quecksilberlinien schwach relativ zum Diskontinuum.

Auf Grund des Isotopieeffektes im Bandenspektrum, der vorhandenen Lichtempfindlichkeit, der Prädissoziation und der großen Intensität der diskontinuierlichen im Verhältnis zur kontinuierlichen Absorption kann tatsächlich bei Benutzung einer geeigneten Bestrahlungslichtquelle eine gute Isotopentrennung erwartet werden.

Die Quecksilberlinie 3663·27 Å, in der Zusammenstellung von Kayser mit der Intensitätsangabe 10 bezeichnet, fällt genau mit

einer Absorptionsbande von $Cl^{35}O_2$ zusammen, die Linie 3650·15 Å, ebenfalls mit Intensitätsangabe 10 bezeichnet, würde gewöhnliches Chlor freimachen, und die Linie 3654·83 Å, mit Intensitätsangabe 6 versehen, fällt mit einer Bande von $Cl^{37}O_2$ zusammen. Auf Grund dieser Intensitätsangaben müßte eine starke Anreicherung von Cl^{35} bei Benutzung dieser Quecksilberlinien erwartet werden. Die KAYSERschen Intensitätsangaben für diese Linien haben sich jedoch bei einer später von uns durchgeführten Nachprüfung als unzutreffend erwiesen.

Die Isolierung der genannten von den übrigen Quecksilberlinien erfolgte durch Lichtfilter.

Die Bestrahlung des Chlordioxydgases erfolgte bei einem Druck von 0·2 mm *Hg* in einem torusförmigen Quarzgefäß, welches mit Quarz-Raschigringen gefüllt war. Die primär im Anschluß an die Lichtabsorption entstehenden Molekülbruchstücke (wahrscheinlich *ClO* und *O*) erfahren so, bevor sie die Wand erreichen und dort desaktiviert werden, nur wenige Zusammenstöße mit ClO_2-Molekülen (Unterdrückung der Reaktionsketten). Während der Bestrahlung wurde bei dem Druck von 0·2 mm *Hg* ein so starker Strom des ClO_2-Gases durch das Bestrahlungsgefäß geschickt, daß nur etwa 2·5% des zur Bestrahlung gelangenden Gases photochemisch umgesetzt wurden.

Ein Vergleich der freigesetzten Menge von Sauerstoff und Chlor mit der Zahl der zur Absorption gebrachten Lichtquanten ergibt, daß die Quantenausbeute bei diesen Versuchsbedingungen recht genau gleich Eins war, ferner, daß als Reaktionsprodukte ausschließlich Sauerstoff und Chlor in stöchiometrischer Menge auftreten, daß insbesondere Chlorhexoxyd und andere Chloroxyde nicht in meßbarer Menge gebildet werden.

Eine quantitative Abtrennung des in dem bestrahlten Gase vorhandenen freien Chlors von dem unzersetzten ClO_2 wurde dadurch bewirkt, daß das Gemisch bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur über festes Quecksilberjodid geleitet wurde. Das Chlor wird hierbei unter Freisetzung von Jod zu Quecksilberchlorid gebunden, während das ClO_2 unverändert bleibt.

Es wird die Apparatur beschrieben, mit welcher nacheinander Chlordioxyd dargestellt, gereinigt, unter dem vorgeschriebenen Druck mit der vorgeschriebenen Geschwindigkeit durch das Bestrahlungsgefäß geleitet und bestrahlt werden kann und mit welcher schließlich aus dem bestrahlten Gasgemisch das freigesetzte Chlor ohne Möglichkeit sekundärer Umsetzungen herausgeholt werden kann.

An dem photochemisch freigesetzten und in Form von Quecksilberchlorid abgefangenen Chlor wurde eine Atomgewichtsbestimmung durchgeführt, und zwar auf gravimetrischem Wege, nachdem durch Herrn K. Wieland, Zürich, durch optische Untersuchung ein schwacher Effekt qualitativ festgestellt worden war. Nach der genauen gravimetrischen Atomgewichtsbestimmung zeigte das photochemisch erzeugte Chlor dem gewöhnlichen Chlor gegenüber eine Verminderung des Atomgewichtes um 0·016 Einheiten entsprechend einem Mischungsverhältnis Cl^{35}/Cl^{37} von 3·57 gegen 3·41 im gewöhnlichen Chlor.

Der Umstand, daß auch bei diesem Versuch trotz der sonst günstigen optischen und chemischen Voraussetzungen nur ein schwacher Trennungsgrad erreicht wurde, wird darauf zurückgeführt, daß die das Cl^{37} freisetzende Quecksilberlinie 3655 Å entgegen den Angaben der Literatur fast ebenso intensiv ist wie die das Cl^{35} freisetzende Linie 3663 Å. Dies wiederum zeigt, daß eine wesentliche Verbesserung des Trennungsgrades erwartet werden darf, wenn beispielsweise die das Cl^{35} freisetzende Quecksilberlinie 3663 Å ausschließlich verwendet wird.

Herrn Dr. K. Wieland, Zürich, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus für die freundlichst ausgeführte optische Atomgewichtsbestimmung, durch welche sehr rasch Aufschluß über die ungefähre Größe des erzielten Trennungseffektes erhalten wurde.

Die vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Kiel.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.